

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Seite

ach
... 377
ber
ng.
ser-
... 387
... 399
... 405
mut 411
drid
... 421
die
... 439
den
... 447
ali-
... 453
-di-
... 459

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

42. Band, 1. und 2. Heft

(Mit 1 Textfigur)

(Ausgegeben am 27. Juli 1921)

Gedruckt auf Kosten der Jerome und Margaret Stonborough-Spende

Wien, 1921

Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

	Seite
Philippi E. und Auslaender F., Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. IV. Mitteilung: Bromderivate.	1
— und Rie G., Über eine neue Darstellungsmethode der Mellithsäure . .	5
Skrabal A. und Ringer O., Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Ortho- ameisensäureäthyläthers	9
— und Muhry G., Über die Verseifung der Oxamidsäureester	47
Gerhardt O., Zur Kenntnis der Hydrazone und Azine. II. Teil. Kondensations- produkte von aromatischen Ketohydrazonen mit Orthochinonen	63

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Späth E.,** Zur Konstitution der Kynurensäure.
- Kohn M.,** Zum Verhalten ammoniakalischer und alkalischer Kupferlösungen.
- Kohn M.,** Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkungen der arsenigen Säure.
- Minaeff W. J. und Ripper K.,** Über Anthrakumarin-Derivate. (I. Mitteilung.)
- Kohn M. und Mendelewitsch A.,** Über die symmetrische Dibromtrimethyl-
essigsäure und die 1, 1-Methyltrimethylencarbonsäure (1-Methylzyklo-
propancarbonsäure-1). (Mit 2 Textfiguren.)
- Späth E.,** Über die Anhalonium-Alkaloide, II. Die Konstitution des Pellotins,
des Anhalonidins und des Anhalamins.
- Kremann R., Odelga F. und Zawodsky O.,** Über den Einfluß von Sub-
stitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXI. Mit-
teilung: Die binären Systeme von Triphenylmethan mit Aminen und
Phenolen, (Mit 16 Textfiguren.)
- Kremann R. und Odelga F.,** Über den Einfluß von Substitution in den
Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXII. Mitteilung: Die
binären Systeme von Kampfer mit Phenolen. (Mit 8 Textfiguren.)
- Kremann R. und Strzelba H.,** Über den Einfluß von Substitution in den
Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIII. Mitteilung: Die
binären Systeme von Carbazol, beziehungsweise Acenaphten mit Poly-
nitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols. (Mit 8 Textfiguren.)
- Kremann R. und Müller II R.,** Über den Einfluß von Substitution in den
Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIV. Mitteilung: Die
binären Systeme von Anthracen mit Nitroderivaten des Benzols. (Mit
10 Textfiguren.)
- Kremann R., Hohl H. und Müller II R.,** Über den Einfluß von Substitution
in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXV. Mitteilung:
Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Pyrogallol, Nitrophenolen,
Polynitrobenzolen und den Phenylendiaminen. (Mit 13 Textfiguren.)
- Faltis F. und Neumann F.,** Alkaloide der Pareirawurzel. II. Das Isochon-
dodendrin. (Mit 19 Textfiguren.)
- Skrabal A. und Raith E.,** Zur alkalischen Verseifung der Ester der beiden
Äthylendicarbonsäuren.

Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe

IV. Mitteilung

Bromderivate

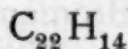
Von

Ernst Philippi und Fedora Auslaender

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1921)

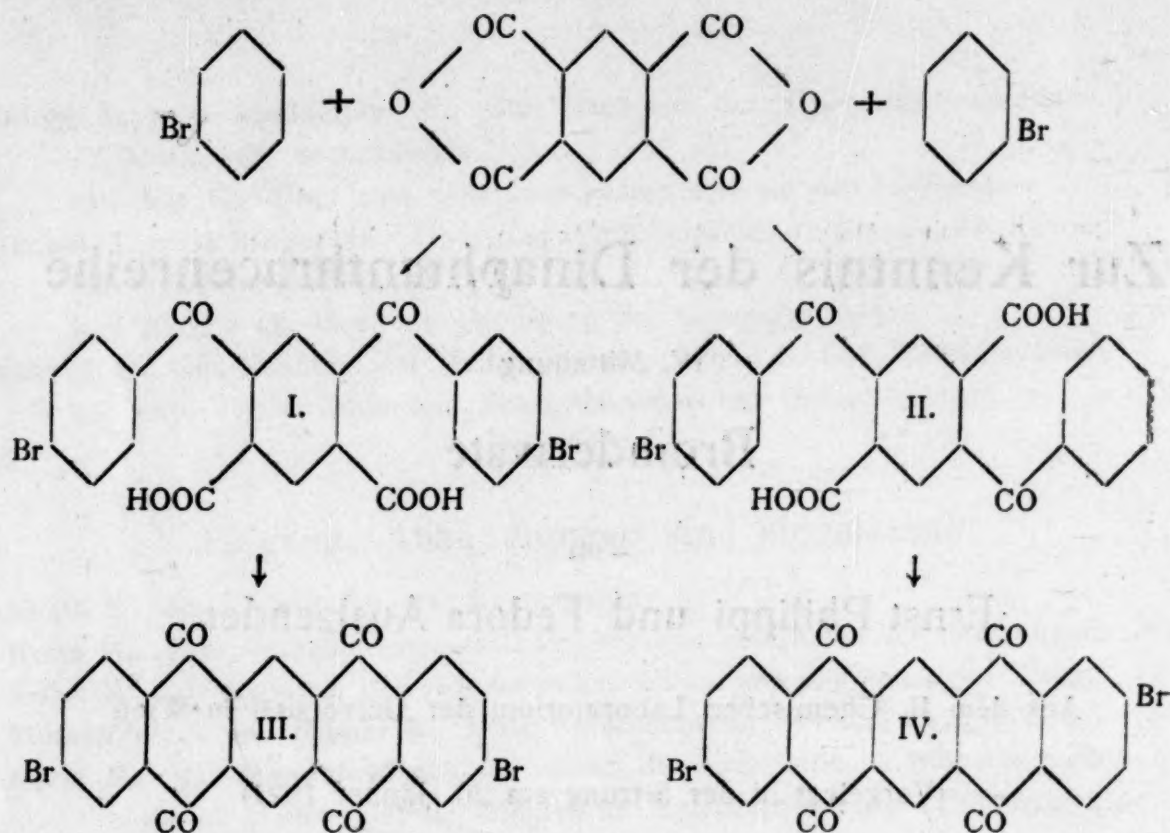
Von der Reihe des linearen Dinaphtanthracens ist bisher der Stammkohlenwasserstoff der Gruppe, das lineare Dinaphtanthracen selbst:



ferner einige hydrierte Derivate, ein Dichinon, ein Monochinon und ein am mittelsten Ringe methyliertes Derivat bekannt.¹ Der weitere Ausbau unserer Kenntnisse dieser Körperklasse erfordert nun die Darstellung von substituierten Derivaten aller Art, wobei es namentlich darauf ankommt, Produkte mit wohldefinierter Stellung der Substituenten zu erhalten. Versuche des einen von uns, durch Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Toluol und nachfolgendem Ringschluß zu methylierten Dinaphtanthracendichinonen zu gelangen, scheiterten daran, daß zwar die gewünschten Ditoluylbenzoldicarbonensäuren entstanden, jedoch die Ringbildung durch intramolekulare Wasserabspaltung sich nicht durchführen ließ. Nach diesem Mißerfolg erschien es uns am aussichtsreichsten, die Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Brombenzol zu studieren,

¹ E. Philippi, M. 32, 631 (1911); M. 34, 705 (1913); M. 35, 21 (1914). — Mills and Mills, Journ. of the chem. Soc., CI, 2194 (1912).

wobei wir folgenden glatten und eindeutigen Reaktionsverlauf erwarten durften:



Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Brombenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hatte nämlich Ullmann¹ lediglich *p*-Brombenzoylbenzoesäure ergeben, die, wie Kaufler² festgestellt hatte, sich leicht in 2-Bromanthrachinon überführen läßt. Es waren also im Falle des Pyromellithsäureanhydrids zwei Isomere zu erwarten, die sich durch die Bindung der *p*-Brombenzoylreste in Meta-, beziehungsweise Parastellung am mittelsten Benzolkern unterscheiden mußten. Was nun die Kennzeichnung dieser beiden Isomeren anlangt, so hatte im Falle der analog konstituierten beiden Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren der eine von uns beweisen können, daß der höher schmelzenden Isomeren die Parastellung der beiden Benzoylreste zukommt, indem sie bei Abspaltung der Carboxyle durch Destillation über Kalk *p*-Dibenzoylbenzol lieferte.

Der oben skizzierte Reaktionsverlauf ließ sich tatsächlich verwirklichen. Aus dem Einwirkungsprodukt von Brombenzol und Pyromellithsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid konnten wir zwei isomere Säuren durch fraktionierte Krystallisation gewinnen, von denen wir der höher schmelzenden auf Grund obiger Überlegungen die Struktur einer Diparabrombenzoylterephthalsäure (Formel II) zuerkennen. Die Kondensation zu den beiden entsprechenden Dibromdinaphthantracendichinonen (Formel III und IV) verlief ebenfalls glatt, so daß wir nun zwei Derivate mit definierter

¹ Ullmann, C., 1911, I, 1637.

² Kaufler, B., 37, 62; C., 1904, I, 519.

Stellung der Substituenten in Händen haben, mit deren Hilfe wir hoffen, weitere substituierte Dinaphtanthracenderivate darstellen zu können.

Über die Darstellung des Ausgangsmaterials, nämlich der Mellithsäure und Pyromellithsäure, soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Experimentelles.

Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Brombenzol.

6.4 g Pyromellithsäureanhydrid wurden mit 30 g frisch destilliertem Brombenzol übergossen und unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln 10 g Aluminiumchlorid hinzugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat Reaktion ein, die nach etwa 2 Stunden beendet war. Hierauf wurde mit wenig Eiswasser zersetzt, vom Rohprodukt abgesaugt und dieses durch Lösen in verdünnter Soda und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Das nunmehr farblose Produkt löst sich in etwa der zwanzigfachen Menge siedenden Eisessigs. Beim Erkalten krystallisiert die schwerer lösliche

p-Di-*p*-brombenzoylbenzoldicarbonsäure

(Formel II)

aus, die nach einer weiteren Krystallisation aus Nitrobenzol den Schmelzpunkt 306 bis 309° (unkorr.) unter Zersetzung zeigt. Sie ist leichtlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester; praktisch unlöslich in Benzol, Xylol, Ligroin, Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

- I. 0.1756 g gaben 0.3220 g CO₂ und 0.0296 g H₂O.
 II. 0.1380 g gaben 0.2529 g CO₂ und 0.0284 g H₂O.
 III. 0.0988 g gaben 0.0694 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	I.	Gefunden II.	III.	Berechnet für C ₂₂ H ₁₂ O ₆ Br ₂
C	50.03	49.99	—	49.67
H	1.89	2.30	—	2.27
Br	—	—	29.89	30.09

Bei der Titration mit Natronlauge verbrauchten 0.3682 g Substanz 14.52 cm³ zehntelnorm. Lauge, Faktor 1.031, während für zwei Carboxyle 13.83 cm³ dieser Lauge berechnet sind.

m-Di-*p*-brombenzoylbenzoldicarbonsäure.

(Formel I.)

Die Eisessigmutterlaugen wurden mit Wasser verdünnt, wobei die leicht lösliche Isomere ausfiel. Diese wurde ebenfalls aus Nitrobenzol umkrystallisiert und schmolz unter Verfärbung nach vorherigem

Erweichen bei 256 bis 260° (unkorr.). Hinsichtlich Löslichkeit unterscheidet sie sich von ihrer Isomeren dadurch, daß sie im allgemeinen leichter löslich ist.

- I. 0·1424 g gaben 0·2594 g CO₂ und 0·0293 g H₂O.
 II. 0·1600 g gaben 0·2915 g CO₂ und 0·0326 g H₂O.
 III. 0·1617 g gaben 0·1140 g AgBr.

In 100 Teilen:	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C ₂₂ H ₁₂ O ₆ Br ₂
C	49·70	49·70	—	49·67
H	2·30	2·28	—	2·27
Br	—	—	30·00	30·09

Bei der Titration brauchten 0·3682 g Substanz 14·18 cm³ zehntelnorm. NaOH (Faktor 1·031), während 13·83 cm³ berechnet wurden.

2, 9-Dibrom-5, 7, 12, 14-dinaphtanthracendichinon. (Formel IV.)

1 g der höher schmelzenden Säure wurden mit 30 g konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf 120° erwärmt, dann in Eiswasser gegossen und durch Waschen mit Wasser und verdünnter Soda die halbkondensierten oder sulfurierten Produkte entfernt, bis das Filtrat mit alkalischem Hydrosulfit keine Küpe mehr lieferte. Es hinterblieben etwa 0·4 g Rohprodukt, das durch Krystallisation aus Nitrobenzol gereinigt wurde. Grüngelbe bis gelbbraune Nadeln, wenig löslich in Eisessig, praktisch unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich allmählich unter Dunkelfärbung von 250° an. Hinsichtlich Küpe und Anfärben weitgehende Analogie mit Dinaphtanthracendichinon.

- I. 0·1322 g gaben 0·2603 g CO₂ und 0·0236 g H₂O.
 II. 0·0972 g gaben 0·0742 g AgBr.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₂₂ H ₈ O ₄ Br ₂
C	53·71	—	53·24
H	1·99	—	1·63
Br	—	32·48	32·25

2, 10-Dibrom-5, 7, 12, 14-dinaphtanthracendichinon. (Formel III.)

Im Gegensatz zu der eben beschriebenen intramolekularen Wasserabspaltung erfolgt hier die Kondensation erst bei 140 bis 150°. Hinsichtlich Küpe, Farbe und Löslichkeit gleicht die Substanz völlig ihrer Isomeren.

0·1445 g gaben 0·1098 g AgBr.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für
Br.....	32·33	C ₂₂ H ₈ O ₄ Br ₂ 32·25

Über eine neue Darstellungsmethode der Mellithsäure

Von

Ernst Philippi und Gertrud Rie

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1921)

Bei einer im Gange befindlichen Untersuchung bedurften wir einiger Gramme reiner Mellithsäure. Da uns auch kein Honigstein zur Verfügung stand, blieb uns nichts übrig, als die zahlreichen in der Literatur angeführten Bildungsweisen der Mellithsäure in bezug auf ihre praktische Verwertbarkeit zu dem oben angeführten Zweck zu durchmustern. Umfangreiche Versuche, über die wir an anderer Stelle berichten wollen, ergaben, daß das von Read Holliday und O. Silberrad patentierte Verfahren,¹ gemahlene Holzkohle mit konzentrierter Salpetersäure so lange zu kochen, bis die Lösung eine helle Farbe besitzt und dann den Überschuß der Salpetersäure bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur abzudestillieren, ein Produkt liefert, aus dem sich reine Mellithsäure überhaupt nicht darstellen läßt. Das von Hans Meyer² angegebene Verfahren gibt zwar ein wesentlich besseres hellgelb gefärbtes Produkt, aber auch hier gestaltet sich die Reinigung über das Ammon- und Barytsalz recht verlustreich und ist nur in größeren Mengen mit Erfolg anwendbar.

Außer den beiden genannten, von Kohle und Salpetersäure ausgehenden Verfahren finden sich in der Literatur noch zahlreiche Angaben über Bildung von Mellithsäure durch Oxydation von hexasubstituierten Benzolderivaten. Hierbei machen sich aber die im allgemeinen ziemlich schwierige Beschaffbarkeit von hexasubstituierten Benzolderivaten und die meist recht schlechten Ausbeuten unangenehm bemerkbar. Die schönen Arbeiten von M. Freund und

¹ D. R. P. Nr. 214.252.

² H. Meyer, M., 35, 475 (1914).

K. Fleischer über Indandione, in deren Verlauf sie wiederholt glatten Abbau von höher substituierten Benzolderivaten zu Benzolpolycarbonsäuren bewerkstelligen konnten und die ihnen auch eine neue Darstellungsweise der Pyromellithsäure¹ lieferten, brachten uns auf folgenden Gedanken: Vom Diacetylmesitylen ausgehend, wollten wir zu hexasubstituierten Benzolen gelangen, die sich dann glatt mit Salpetersäure zu Mellithsäure oxydieren lassen sollten. Das Diacetylmesitylen wurde bereits von Viktor Meyer² dargestellt und gehört nach seinen Angaben zu den am leichtesten erhältlichen Körpern. Die Einführung einer dritten Acetylgruppe in das Mesitylen gelang ihm aber nicht, auch wenn ein noch so großer Überschuß von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid angewandt wurde.

Wir fanden nun, daß, wenn man die beiden Acetylgruppen des Diacetylmesitylens zu Äthylgruppen reduziert (was sich nach dem Verfahren von Clemmensen³ in guter Ausbeute durchführen läßt), man in das so entstandene Diäthylmesitylen durch Acetylchlorid und Aluminiumchlorid leicht noch eine Acetylgruppe einführen und so zum Acetyldiäthylmesitylen $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2COCH_3$ gelangen kann. Dieses liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Druck in befriedigender Ausbeute farblose, wohl für alle präparativen Zwecke genügend reine Mellithsäure.

Durch neuerliche Reduktion der Acetylgruppe nach Clemmensen gelangten wir zu dem bisher noch nicht beschriebenen symmetrischen Trimethyltriäthylbenzol.

Versuche.

Diäthylmesitylen

(1, 3, 5-Trimethyl-2, 4-diäthylbenzol).

34 g Diacetylmesitylen wurden mit 210 g Zink, das nach Clemmensen amalgamiert wurde, und mit 200 cm³ Salzsäure ($D = 1.19$) versetzt. Dabei wurde beobachtet, daß bei Anwendung von Salzsäure von geringerem spezifischen Gewicht die Reduktion wesentlich schlechter geht, beziehungsweise ganz ausbleibt. Anfänglich trat ziemlich heftige Reaktion ein; sobald sie etwas ruhiger geworden war, wurde wieder etwas Salzsäure zugegeben und so wurden im Laufe von 10 Stunden 1300 cm³ HCl zugefügt und im gelinden Sieden erhalten. Bei der Wasserdampfdestillation ging ein schwach gelbgefärbtes Öl über, das über Natrium fraktioniert wurde, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

I.	220—228°	2.7 g.
II.	229—236	5.0
III.	237—241	3.6
IV.	242—247	5.7

¹ M. Freund und K. Fleischer, *Annalen*, 414, 37 (1916).

² V. Meyer, *B.*, 29, 1413 (1897).

³ *B.*, 46, 1837 (1913).

Sämtliche vier Fraktionen waren farblose Flüssigkeiten, die auch in einer Kältemischung nicht erstarrten. Fraktion II wurde analysiert.

0·1171 g gaben 0·3813 g CO₂ und 0·1183 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₂₀
C	88·83	88·56
H	11·31	11·43

Acetyldiäthylmesitylen

(1, 3, 5-Trimethyl-2, 4-diäthyl-6-acetylbenzol).

15 g Diäthylmesitylen wurden mit 40 cm³ Acetylchlorid und 100 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt und allmählich 50 g Aluminiumchlorid zugegeben. Die Reaktion trat von selbst unter Erwärmung ein und wurde durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Hierauf wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, mit Eis zersetzt und ausgeäthert. Es gingen von 286 bis 304° 17 g eines schwach gelbgefärbten Öles über, das auch durch wiederholte Destillation nicht farblos zu erhalten war. Weder in der Kältemischung aus Aceton und fester Kohlensäure noch nach langem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure zeigten sich Krystalle. Das Produkt besaß äußerst intensiven, angenehmen, an Veilchenwurzel erinnernden Geruch.

5·195 mg gaben 15·770 mg CO₂ und 4·755 mg H₂O

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₂₂ O
C	82·81	82·51
H	10·24	10·16

Triäthylmesitylen

(1, 3, 5-Trimethyl-2, 4, 6-triäthylbenzol).

Die Reduktion wurde wieder nach Clemmensen durchgeführt. 10 g Acetyldiäthylmesitylen wurden mit 60 g Zink, das auf die angegebene Art amalgamiert worden war, und nach und nach mit 800 cm³ Salzsäure ($D = 1·19$) versetzt; 10 Stunden wurde wieder im gelinden Sieden erhalten. Bei der Wasserdampfdestillation ging ein schwach gelbliches Öl über, das bei wiederholter Destillation über Natrium schließlich 4 g eines zwischen 238 bis 247° siedenden farblosen Produktes lieferte, das ebenfalls weder in der Kältemischung noch bei 2 Monate langem Stehen im Exsikkator erstarrte. Es zeigt ebenso wie das Diäthyltrimethylbenzol einen mehr an Terpentinöl erinnernden Geruch und unterscheidet sich dadurch scharf von dem intensiv duftenden Acetyldiäthylmesitylen.

I. 0·1299 g gaben 0·4229 g CO₂ und 0·1313 g H₂O.

II. 7·095 mg gaben 23·090 mg CO₂ und 7·600 mg H₂O

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₁₅ H ₂₄
C	88·82	88·78	88·16
H	11·31	11·99	11·84

Oxydation des 1, 3, 5-trimethyl-2, 4-diäthyl-6-acetylbenzols zur Mellithsäure.

Nach einigen orientierenden Versuchen erwies sich folgende Arbeitsweise als die geeignetste: Je 2 g Substanz wurden im Einschmelzrohr mit einem Gemisch von 7 cm^3 Salpetersäure ($D = 1.50$) und 2.5 cm^3 Wasser versetzt. Die sofort intensiv einsetzende Reaktion wurde durch starkes Kühlen gemäßig, das Rohr zugeschmolzen und etwa 3 Stunden auf 130° erhitzt. Dann wurde der Druck herausgelassen, noch etwa 2 cm^3 rauchende Salpetersäure zugegeben und noch 6 Stunden auf 160 bis 170° erwärmt. Nimmt man die Erhitzung ohne neuerliche Zugabe von Salpetersäure vor, so erhält man eine klare, grüne Flüssigkeit, bei neuerlichem Salpetersäurezusatz aber einen schwach gelblichgefärbten Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Abpressen blieben je 2 g fast farbloser Mellithsäure, die noch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte und bei der Analyse des bei 120° in vacuo getrockneten Produktes außerhalb der Fehlergrenze liegende Werte lieferte. Für die meisten präparativen Zwecke dürfte die Mellithsäure aber genügend rein sein.

Die von uns gefundenen Werte waren:

- I. 8.210 mg gaben 13.10 mg CO_2 und 1.72 mg H_2O
 II. 7.745 mg gaben 12.23 mg CO_2 und 1.47 mg H_2O
 III. 6.575 mg gaben 10.37 mg CO_2 und 1.19 mg H_2O

In 100 Teilen:	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$
C	43.53	43.07	43.03	42.11
H	2.34	2.12	2.02	1.77

Auch Freund und Fleischer geben an,¹ daß sie z. B. bei der Oxydation des 4, 8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1, 3-dion und des 4, 8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden unter Druck Mellithsäure erhielten, die noch in geringer Menge Verunreinigungen enthielt, von denen sie durch Umkrystallisieren nicht befreit werden konnte. Die von den genannten Forschern gefundenen Analysenwerte waren für C 43.34, 43.97, 43.42 und für H 2.86, 2.72, 2.88; außerdem waren auch bei ihnen die Schmelzpunkte etwas gedrückt.

Um ganz reine Mellithsäure zu erhalten, reinigten wir unser ursprüngliches Produkt über das Barytsalz. Jetzt lag der Schmelzpunkt bei 285 bis 286°.

Die Elementaranalyse lieferte die richtigen Werte:

8.285 mg gaben 12.885 mg CO_2 und 1.380 mg H_2O .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet
C	42.43	42.11
H	1.87	1.77

¹ Annalen. 414, p. 22 ff.

Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoameisensäureäthyläthers

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Otto Ringer

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1921)

Einleitung.

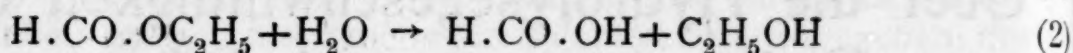
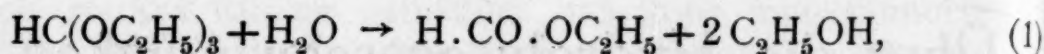
Von der Kenntnis des Zeitverlaufes der einfachen hydrolytischen Reaktionen der verschiedenen Stoffklassen mit ätherartig gebundenem Sauerstoffatom ist die chemische Kinetik noch weit entfernt. So sind auch bis heute die Orthocarbonsäureester, die im Zusammenhang mit wichtigen Konstitutionsproblemen und synthetischen Methoden stehen, hinsichtlich der Kinetik ihrer Hydrolyse in keiner Weise bearbeitet.

Es soll hier mit den Estern der einfachsten Orthocarbonsäure, der hypothetischen Orthoameisensäure, ein Anfang gemacht und die Hydrolyse ihres am leichtesten zugänglichen Esters, des Orthoameisensäureäthylesters $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, untersucht werden. Nach dem Verhalten dieses Stoffes bei der Hydrolyse, das das Ergebnis vorliegender Untersuchung bildet, wären er und voraussichtlich auch die analogen Verbindungen mit der Atomgruppe $-\text{C}(\text{OR})_3$, wo R ein Alkyl bedeutet, sachgemäßer als Äther und nicht als Ester zu bezeichnen, welche sachgemäßere Bezeichnung bereits im Titel gewählt wurde.

Aus der über diese Verbindung und die nächste homologe, den Orthoessigsäureäther, vorliegenden, ziemlich umfangreichen präparativen Literatur ließ sich nun ein Anhaltspunkt so einwandfrei herausfinden, daß er für unsere Arbeit richtunggebend sein konnte: es konnten bei der Hydrolyse — und zwar ist immer nur von einer durch Säuren bewirkten die Rede — als Abbauprodukte stets

nur Körper mit einer Alkoxygruppe, nämlich die Ester der betreffenden gewöhnlichen Säuren, also der Ameisensäure-, beziehungsweise Essigsäureester, oder deren weitere Zersetzungsprodukte, Säure und Alkohol, vorgefunden werden.

Es durfte daher angenommen werden, daß die Hydrolyse des Orthoameisensäureäthers sich entsprechend den Reaktionsgleichungen



rechnerisch als eine Folgereaktion mit nur einer Zwischenstufe behandeln lassen würde, eine Annahme, die durch das Experiment auch bestätigt wurde.

Die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion, der Verseifung des Ameisensäureesters, in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Esters und den Ionen H^+ und OH^- des Wassers ist bereits bekannt.¹ Festzustellen war also die Geschwindigkeit der ersten Reaktion. Nach den Darlegungen von R. Wegscheider² handelte es sich grundsätzlich um die Ermittlung der Konstanten von drei Nebenreaktionen, der Wasserverseifung, der alkalischen Verseifung und der sauren Verseifung, in welche Konstanten, da in wässriger Lösung gearbeitet wurde, die konstante Wasserkonzentration miteinbezogen werden kann.

Was die Analysierbarkeit des Reaktionsgemisches als Voraussetzung für die Meßbarkeit der Reaktion und die infolge des Reaktionsverlaufes eintretende, die Verseifungsgeschwindigkeit beeinflussende Veränderung der Azidität anbelangt, so ist folgendes zu sagen. Die erste der beiden Folgewirkungen geht ohne »Säuretönung« vor sich, ihr Verlauf ändert also nichts an der Geschwindigkeit der sauren und alkalischen Verseifung. Die zweite Reaktion macht eine Säure frei, ihr Verlauf verzögert also die alkalische und begünstigt die saure Verseifung. Der Umsatz nach der zweiten Reaktion ergibt sich aus der Titration der gebildeten Ameisensäure, der Umsatz nach der ersten aus der gebildeten Ameisensäure und dem gebildeten Ameisensäureester. Letzterer läßt sich, dank seiner überaus raschen alkalischen Verseifung, durch überschüssiges Alkali, das ihn verseift, und Rücktitrierung mit Säure genau und rasch bestimmen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Analysenmethode ist eine entsprechende Resistenz des Orthoäthers gegenüber Alkali.

Um diese Voraussetzung zu prüfen, war daher zunächst das Verhalten des Orthoäthers in einem entsprechend alkalischen Medium zu untersuchen.

¹ Vgl. A. Eucken, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 71 (1910), 550; A. Skrabal und A. Sperk, *Monatshefte für Chemie*, 38 (1917), 191; M. H. Palomaa, *Ann. Acad. Scient. Fennicae*, Ser. A. Tom. 4 (1913), No 2.

² *Zeitschr. physik. Chemie*, 41 (1902), 52. — Vgl. auch *ibid.* 30 (1899), 593.

Der benutzte Orthoameisenäthyläther war ein Kahlbaum'sches Präparat, das immer knapp vor seiner Verwendung durch gebrochene Destillation gereinigt wurde. Die Messungen geschahen im Thermostaten bei 25°.

Es wurde also zunächst der Orthoäther in eine Natriumcarbonatlösung gebracht und durch Titration der Soda mit 0·1-norm. HCl zu Bicarbonat die Titeränderung festgestellt.¹ Der Versuch, der sich über eine Woche erstreckte, ergab nur geringe Titerabnahmen. Im Hinblick auf die sehr rasche alkalische Verseifung des Ameisensäureesters können vom letzteren im Reaktionsgemisch nur Spuren zugegen sein. Er muß nach seiner Bildung nach der ersten Reaktion unter den Bedingungen unseres Versuches mit überlegener Geschwindigkeit weiterverseifen. Das Tempo der Titerabnahme wird also wesentlich durch die Geschwindigkeit der Verseifung des Orthoäthers angegeben.

Um zu prüfen, ob die langsame Verseifung des orthoameisensauren Äthyls in der Sodalösung eine Wasserverseifung, eine saure oder eine alkalische ist, wurde der Orthoäther in eine 0·1-norm. Natronlauge gebracht und deren Titerabnahme mit Säure und Phenolphthalein als Indikator ermittelt. In diesem Medium wird der nach Gleichung (1) langsam entstehende Ameisensäureester noch rascher weggefangen als in der Sodalösung und die Titeränderung der Natronlauge gibt direkt den Umsatz des Orthoäthers an. Im Falle der Wasserverseifung war dann dasselbe Tempo wie in der Sodalösung, im Falle der sauren ein verzögertes, im Falle der alkalischen Verseifung ein beschleunigtes Tempo vorauszusagen. Der Versuch ergab Konstanz des Laugentiters während einer Woche. Eine ganz geringfügige Titerabnahme, die eben noch zu beobachten war, ist genügend durch die unvermeidliche Aufnahme von Luftkohlendensäure durch die Natronlauge erklärt.

Somit war einerseits wahrscheinlich gemacht, daß der Orthoäther in der Sodalösung sauer verseifte, andererseits festgestellt, daß das orthoameisensaure Äthyl weder einer alkalischen noch auch einer Wasserverseifung unterliegt, jedenfalls nicht im Betrage der sonst bisher vorgefundenen Größenordnungen, eine Einschränkung, die prinzipiell aufzufassen und durch den Grad der Genauigkeit der Analysenmethoden und die Dauer der Messungen bedingt ist.

Wenn die Reaktion in der Sodalösung wirklich eine saure Verseifung sein soll, so war für eine mineralisaure Lösung eine ungeheuer rasche Reaktion des Orthoäthers zu erwarten.

Die Verseifung wurde daher in einer 0·1-norm. salzsauren Lösung untersucht und die Meßmethode so eingerichtet, daß die erste Stufe der Folgewirkungen, die Reaktion des Orthoäthers

¹ Über die angewandte Titrationsmethode siehe A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

zu Ameisensäureester, bloßgelegt war. Es wurde ein Reaktionsgemisch bereitet, das 0·1 Mole Äther und 0·1 Mole HCl enthielt, diesem von Zeit zu Zeit Proben entnommen, in Kölbchen, in welche sich eine überschüssige Menge 0·1-norm. Baryt befand, einfließen gelassen und diese mit Korkpfropfen, die Natronkalkröhren trugen, verschlossen.

Die Verseifung des Orthoäthers mußte im Augenblick des Alkalischemachens stillstehen, der aus ihm gebildete Ameisensäureester hingegen, soweit er nicht seinerseits schon sauer verseift war, sehr rasch alkalisch verseifen. Die Titerabnahme der vorgelegten Lauge mußte also nach Abzug des Betrages für die Katalysatorsäure der Summe aus Ameisenester und Ameisensäure und damit der Menge des in der Reaktion verbrauchten Orthoäthers entsprechen.

Die Titerabnahme der Barytlauge zeigte nun stets sowohl bei der sofort nach der Bereitung des Reaktionsgemisches entnommenen Probe, als auch bei allen späteren eine Menge verbrauchten Orthoäthers an, die gleich dessen Anfangskonzentration war. Der Versuch wurde, um ganz sicher zu gehen, wiederholt, immer aber zeigte die erste, gleich zu Beginn der Reaktion entnommene Probe den vollständigen Umsatz des Orthoäthers an.

Die Hydrolyse des Orthoäthers zu Ameisensäureester erfolgt mithin in mineralsaurer Lösung unmeßbar rasch. Dies mußte sich auch auf einem völlig anderen Wege zeigen lassen.

Die Hydrolyse des Ameisensäureesters geht in mineralsaurer Lösung mit mäßiger, genau bekannter Geschwindigkeit vor sich. Wenn Orthoäther in dem sauren Medium reagierte, so lag daher der Fall einer zweistufigen Reaktion vor, bei dem die erste Stufe der zweiten gegenüber mit überragender Geschwindigkeit verläuft, in welchem nicht seltenen Falle, wie zuerst van't Hoff zeigte, der Vorgang durch die einstufige Geschwindigkeitsgleichung der langsameren Teilreaktion dargestellt werden kann. Wurde also dem gleichen Reaktionsgemisch gegenüber eine Meßmethode angewendet, die sich auf die Verfolgung des Umsatzes nach der zweiten Stufe, auf die Messung der gebildeten Ameisensäure gründete, so mußte nach der einstufigen monomolekularen Rechnung die schon bekannte Geschwindigkeitskonstante des Ameisensäureesters herauskommen.

Die Reaktion des Ameisensäureesters und des Orthoameisensäureäthers in salzsaurer Lösung.

Die genaue Messung der Konstante der sauren Verseifung des Ameisensäureesters ist durch Palomaa (l. c.) erfolgt und war mit einer Schwierigkeit verbunden, die wie in vielen ähnlichen Fällen in der raschen alkalischen Verseifung des Esters gelegen ist. Wendet man nämlich zur Bestimmung des Säuretiters Natron und

Phenolphthalein an, so erwächst ein Mehrverbrauch durch die alkalische Verseifung des noch vorhandenen Esters im Titrationsendpunkte und bei dem lokalen Überschuß an Titerlösung an der Einflußstelle.

In solchen Fällen wurde häufig als Maßlösung Ammoniak¹ gewählt, das als schwache Basis diesen Nachteil nicht so zeigt, dafür aber die Titration weniger genau macht. Palomaa suchte den Ausweg in der Mitte, indem er das stärkere Äthylamin verwendete.

Nach der Ausbildung des Titrierverfahrens durch N. Bjerrum² bietet jedoch die Anwendung schwacher Basen und Säuren als Maßlösungen keine Schwierigkeiten, sowie mit den besten, also bestimmten Titrierexponenten gearbeitet wird. Wir benutzten also Ammoniak und 6.35 als den besten Titrierexponenten, für welchen *p*-Nitrophenol ein geeigneter Indikator ist. Der Titrierfehler ist dann 0.03 cm³ zu Beginn und 0.1 cm³ zu Ende der Messung oder 1‰, beziehungsweise 2‰ der laufenden Esterkonzentration, entspricht also der erwünschten Genauigkeit.

Auf diese Weise ist die Titrierung des Versuches 1 gemacht worden. Bei den Versuchen 2 bis 5 wurde rascher und einfacher verfahren, indem Alizarin als Indikator benutzt und von Bläßgelb auf Lila titriert wurde.³ Die Genauigkeit dieses vereinfachten Verfahrens ist, wie der Versuch lehrt, ebenfalls eine genügende.

Im übrigen wurde ganz ähnlich wie bei Palomaa vorgegangen, nur wurde die Reaktion in größeren Mengen vorgenommen, indem 500 cm³ Reaktionsgemisch bereitet und Proben zu 50 cm³ titriert wurden.

Versuchsreihe I.

Ameisensäureäthylester in salzsaurer Lösung.

Versuch 1.

$$\xi = 0.09948, \quad S = 0.09934.$$

<i>t</i>	$\xi - x$	<i>k</i>	<i>k</i>
0	0.07970	—	—
15	0.05962	0.0193	0.0193
25	0.04918	0.0192	0.0193
42	0.03516	0.0197	0.0195
60	0.02520	0.0185	0.0192
78	0.01778	0.0193	0.0192
105	0.01072	0.0187	0.0192

Mittel ... 0.0191

k für *S* = 1 ... 0.192

¹ Vgl. z. B. A. Kailan, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 1187.

² Theorie der alkal. und azidim. Titrierungen, Stuttgart 1914.

³ Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 29.

Versuch 2.

$$\xi = 0.11255, \quad S = 0.09917$$

t	$\xi - x$	k	k
0	0.10230	—	—
8	0.08844	0.0182	0.0182
16	0.07658	0.0180	0.0181
26	0.06362	0.0186	0.0183
38	0.05102	0.0184	0.0183
54	0.03822	0.0182	0.0183
83			

This Volume
bound Too
To micro-
well

t
0
7
14
22
33
50
82
134

Versuchsreihe II.

Orthoameisensäureäthyläther in salzsaurer Lösung.

Versuch 4.

$$\xi = 0.12935, \quad S = 0.09788$$

t	$\xi - x$	k	k
0	0.12014	—	—
8	0.10282	0.0195	0.0195
16 ^{45/60}	0.08660	0.0193	0.0194
27 ^{50/60}	0.07002	0.0194	0.0194
40	0.05548	0.0191	0.0193
55	0.04200	0.0186	0.0191
78	0.02740	0.0186	0.0189
118	0.01260	0.0194	0.0191

Mittel... 0.0191

 k für $S = 1 \dots 0.195$

Versuch 5.

$$\xi = 0.10455, \quad S = 0.09831$$

t	$\xi - x$	k	k
0	0.09652	—	—
7	0.08428	0.0194	0.0194
15	0.07248	0.0189	0.0191
26	0.05880	0.0190	0.0191
			0.0188
			0.0189
			0.0189

ume is
too close
-0.51 m

tration der Katalysator-
konzentrationen, in Molen
tskonzentration der ge-
re Anteil des Esters,¹
nd ξ und S ermittelte
ers und t die Zeit in

nach der Formel

aufeinanderfolgenden
Schrittformel,² und das

andere Mal in der meist üblichen Weise nach der die Fehler ab-
schleifenden Sprungformel berechnet.

Der Mittelwert der auf $S = 1$ bezogenen Konstanten der
sauren Verseifung des Ameisensäureesters aus allen drei Ver-
suchen beträgt 0.187 und stimmt mit dem von Palomaa gefundenen
vollkommen überein. Als bester Wert soll jedoch der des Ver-
suches 1 gelten, da er auf dem genauesten Titrationsverfahren
(Titration mit einem bestimmten Titrierexponenten) fußt. Wir wollen
also an dem Wert festhalten:

$$k = 0.192 \text{ (25°).}$$

Die Versuche 4 und 5 mit dem Orthoameisensäureäthyl-
äther ergaben endlich eine gute Konstanz von k und für den
auf $S = 1$ bezogenen Wert der Konstante im Mittel $k = 0.193$,
also denselben Wert wie der Ameisensäureäthylester.

¹ Vgl. W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie, [2], 28 (1883), 449.

² Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 1057.

Versuch 2.

$$\xi = 0.11255, \quad S = 0.09917$$

t	$\xi - x$	k	k
0	0.10230	—	—
8	0.08844	0.0182	0.0182
16	0.07658	0.0180	0.0181
26	0.06362	0.0186	0.0183
38	0.05102	0.0184	0.0183
54	0.03836	0.0178	0.0182
83	0.02304	0.0176	0.0180

Mittel... 0.0181

 k für $S = 1 \dots 0.183$

Versuch 3.

$$\xi = 0.10835, \quad S = 0.09920$$

t	$\xi - x$	k	k
0	0.10042	—	—
7	0.08844	0.0181	0.0181
14	0.07768	0.0186	0.0183
22	0.06682	0.0188	0.0185
33	0.05474	0.0182	0.0184
50	0.03998	0.0185	0.0184
82	0.02242	0.0181	0.0183
134	0.00878	0.0180	0.0182

Mittel... 0.0183

 k für $S = 1 \dots 0.185$

Versuchsreihe II.

Orthoameisensäureäthyläther in salzsaurer Lösung.

Versuch 4.

$$\xi = 0.12935, \quad S = 0.09788$$

t	$\xi - x$	k	k
0	0.12014	—	—
8	0.10282	0.0195	0.0195
16 ⁴⁵ / ₆₀	0.08660	0.0193	0.0194
27 ⁵⁰ / ₆₀	0.07002	0.0194	0.0194
40	0.05548	0.0191	0.0193
55	0.04200	0.0186	0.0191
78	0.02740	0.0186	0.0189
118	0.01260	0.0194	0.0191

Mittel... 0.0191

 k für $S = 1 \dots 0.195$

säure
pro L
bildet
 $\xi - x$
laufen
Minut

und z
Werte
andere
schleif

sauren
suchen
vollkor
suches
(Titrat
also a

äther
auf S
also d

1
2

Versuch 5.

$$\xi = 0.10455, \quad S = 0.09831$$

t	$\xi - x$	k	k
0	0.09652	—	—
7	0.08428	0.0194	0.0194
15	0.07248	0.0189	0.0191
26	0.05880	0.0190	0.0191
39	0.04630	0.0184	0.0188
56	0.03354	0.0190	0.0189
77	0.02258	0.0188	0.0189

Mittel... 0.0189

k für $S = 1$... 0.192

In den Tabellen bedeutet S die Konzentration der Katalysatorsäure (Salzsäure), die, wie alle übrigen Konzentrationen, in Molen pro Liter angegeben ist, ξ die Gleichgewichtskonzentration der gebildeten Ameisensäure oder der verseifbare Anteil des Esters,¹ $\xi - x$ die aus dem laufenden Säuretiter und ξ und S ermittelte laufende Konzentration des verseifenden Esters und t die Zeit in Minuten.

Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach der Formel

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\xi - x_1}{\xi - x_2},$$

und zwar einmal aus je zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Werten von t und $\xi - x$, also nach der Schrittformel,² und das andere Mal in der meist üblichen Weise nach der die Fehler abschleifenden Sprungformel berechnet.

Der Mittelwert der auf $S = 1$ bezogenen Konstanten der sauren Verseifung des Ameisensäureesters aus allen drei Versuchen beträgt 0.187 und stimmt mit dem von Palomaa gefundenen vollkommen überein. Als bester Wert soll jedoch der des Versuches 1 gelten, da er auf dem genauesten Titrationsverfahren (Titration mit einem bestimmten Titrierexponenten) fußt. Wir wollen also an dem Wert festhalten:

$$k = 0.192 \text{ (25°).}$$

Die Versuche 4 und 5 mit dem Orthoameisensäureäthyläther ergaben endlich eine gute Konstanz von k und für den auf $S = 1$ bezogenen Wert der Konstante im Mittel $k = 0.193$, also denselben Wert wie der Ameisensäureäthylester.

¹ Vgl. W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie, [2], 28 (1883), 449.

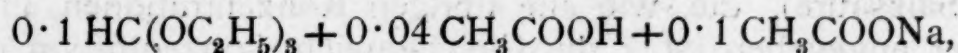
² Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 1057.

Damit erscheint es bewiesen, daß der Orthoameisensäureäthyläther in stark saurer Lösung unmeßbar rasch in Ameisensäureester übergeht.

Versuchsplan für die Messung der raschen Reaktion.

Weil die Reaktion (1) in Lösungen $[H\cdot] = 0\cdot1$ unmeßbar rasch geht, in Lösungen $[OH'] = 0\cdot1$ oder $[H\cdot] = 10^{-13}$ aber so gut wie still steht, war vor auszusehen, daß sie bei einer mittleren Azidität mit einer leicht meßbaren Geschwindigkeit vorwärts schreitet. Es war ferner naheliegend, durch Anwendung verschiedener Wasserstoffionpuffer die geeignetste Azidität aufzusuchen.

Um die saure Verseifung des Orthoäthers zu verlangsamen, wurde sie zunächst in dem Reaktionsgemisch (Grammformelgewichte pro Liter)



also bei der Azidität $[H\cdot] = 7\cdot2 \times 10^{-6}$ vorgenommen. Die Meßmethode war dieselbe wie die zu Anfang gehandhabt: Auffangen einer Probe in überschüssiger Lauge und Messung des aus dem Orthoäther gebildeten Ameisenesters. Die erste, sofort nach Inangsetzung der Reaktion vorgenommene Messung ergab einen Ablauf zu 50%. Die Hydrolyse ist also auch bei dieser Azidität für die Messung zu rasch.

Damit war ein Fall von Wasserstoffion-Katalyse gegeben von so ungewöhnlicher Geschwindigkeit, wie sie bisher bei sauren Verseifungen noch nicht beobachtet worden war.

Die rasche Verseifung in der Essigsäure-Acetatlösung rechtfertigt neuerdings die eingangs ausgesprochene Vermutung, wonach die in der Sodalösung beobachtete langsame Reaktion eine saure Verseifung sei.

Es wurde kurze Zeit versucht, die Reaktion in einer Carbonatlösung zu messen, wobei zur Erhöhung der Geschwindigkeit ein reichlicher Bicarbonatzusatz angewandt wurde. Tatsächlich war alsdann die Abnahme des Sodatiters eine merklich raschere, abermals ein Zeichen, daß der Orthoäther in der Sodalösung wirklich sauer verseift, doch wurde von jenen Versuchen bald Abstand genommen: Die Reaktion war noch immer zu langsam, um brauchbare Resultate zu geben, und überdies verträgt gerade der Carbonat-Bicarbonatpuffer mit hoher Bicarbonatkonzentration keine Versuchsdauer von vielen Tagen.¹

Ähnliches gilt für einen Ammoniak-Ammonsalzpuffer, der die Azidität bis $[H\cdot] = 10^{-9}$ herabzusetzen erlaubt.

¹ Siehe A. Skrabal und E. Singer, l. c.

Damit erschienen noch zwei Wege offen, deren Einschlagung ein geeignetes Reaktionstempo versprach: die Wahl eines Puffers mit dem Bereich um $[H'] = 10^{-8}$ herum oder eines solchen um $[H'] = 10^{-7}$.

Auch der erstere Weg erwies sich nicht als gut gangbar. Zwar wäre bei $[H'] = 10^{-8}$ die Aufgabe vom formalen Standpunkte besonders reizvoll gewesen. Wie aus dem schließlich ermittelten Zahlenwert der Konstante des Orthoäthers und den schon bekannten der sauren und alkalischen Verseifung des Ameisensäureesters hervorgeht, wäre die zweistufige Reaktion hier wirklich als solche aufgetreten. Beide Teilreaktionen hätten Geschwindigkeiten gleicher Größenordnung gehabt, die erste wäre die saure Verseifung des Orthoäthers ohne Säuretönung und durch Wasserstoffion beschleunigt, die zweite die alkalische Verseifung — die saure wäre zu vernachlässigen gewesen — des Ameisensäureesters mit Säuretönung und durch Wasserstoffion verzögert gewesen. Der mathematische Ausdruck des ganzen Vorganges wäre ein System simultaner Differentialgleichungen von der Form:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x) \frac{c+y}{b-y}, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2(x-y) \frac{b-y}{c+y}. \end{aligned} \right\}$$

Ohne auf die Frage der Integration des Systems oder der weiteren Möglichkeiten des Operierens mit diesen Gleichungen einzugehen, kann gesagt werden, daß alle Methoden mathematische Ausdrücke von derartiger Kompliziertheit zur Verfügung gestellt hätten, daß ihre Benutzung im Hinblick auf die zu erwartende Genauigkeit der Analysenergebnisse von sehr fraglichem Werte erschien. Der gleichzeitig anwesenden Puffersalze wegen müßte nämlich zur Bestimmung des Ameisensäureesters ein großer Alkaliüberschuß genommen werden, so daß sich $x-y$ als kleine Differenz, also nur wenig genau ermittelt. Überdies mangelt es gerade in dem Gebiete $[H'] = 10^{-8}$ an einem Puffer von normaler Brauchbarkeit.

In diesem wie in vielen ähnlichen Fällen ist die Hinarbeitung auf möglichst einfache und durchsichtige Verhältnisse dringend geboten. Solche liefert die Azidität $[H'] = 10^{-7}$, also die Messung der Reaktion im Neutralitätsgebiete.

Hier steht ein Phosphatpuffer aus primärem und sekundärem Phosphat zur Verfügung. Die Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der zweiten Stufe ist 1.95×10^{-7} oder mit hinreichender Genauigkeit 2×10^{-7} , die Umgebung einer Wasserstoffionkonzentration dieses Zahlenwertes war also in Betracht zu ziehen. Die alkalische Verseifung des Ameisensäureesters müßte, wie eine Überschlagsrechnung ergab, hier schon sehr langsam erfolgen. Damit

konnte eine sehr wesentliche Vereinfachung der Verhältnisse angestrebt werden. Verließ hier die Reaktion des Orthoäthers so rasch, daß für die Dauer des verfolgten Reaktionsablaufes die die Azidität beeinflussende Verseifung des Ameisenesters vernachlässigt werden durfte, so war eine Isolierung der Reaktion der ersten Stufe, um die es sich ja handelt, und die ohne Säuretönung verläuft, in einem Medium konstanter Azidität erreicht, mithin auf den zu messenden Zeitvorgang das einfachste Zeitgesetz, die einstufige Gleichung erster Ordnung, anwendbar.

Von den Reaktionspartnern war hier nur einer zu analysieren, der gebildete Ameisensäureester, und dies konnte nur durch alkalische Verseifung des letzteren durch einen hinzugefügten entsprechenden Überschuß an Lauge, wobei die zu messende Reaktion unter einem zweckentsprechend gebremst wurde, und nachherige Rücktitrierung auf sekundäres Phosphat geschehen.

Um nun zu erfahren, ob diese wünschenswerten Versuchsbedingungen wirklich realisierbar wären, mußte zunächst ein Anhaltspunkt für die Geschwindigkeit, mit der der Orthoäther hier reagiert, gefunden werden, und so wurden zunächst unter Zugrundelegung dieser Annahmen, ohne Rücksicht darauf, ob sie exakt erfüllt sind, einige orientierende Vorversuche bei einem Verhältnisse der Puffersalze 1:1, also bei einer Azidität $[H'] = 2 \times 10^{-7}$ ausgeführt; so groß konnten die etwaigen Fehler keineswegs sein, um nicht wenigstens die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit erkennen zu lassen.

Diese Vorversuche zeigten nun, daß der Reaktionsablauf in der Tat in wenigen Stunden erfolgte, und lieferten als abgerundeten, ungefähren Zahlenwert die Konstante 50000, bezogen auf $[H'] = 1$.

Nun war es möglich, die ganze Versuchsanordnung auf eine exakte Basis zu stellen. Wie dies erreicht worden ist, soll im folgenden kurz gezeigt werden.

Es sollen bedeuten:

- k Konstante der sauren Verseifung des Orthoäthers für $[H'] = 1$.
- k_a Konstante der alkalischen Verseifung des Ameisenesters für $[OH'] = 1$.
- k_2 Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der zweiten Stufe.
- k_3 Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der dritten Stufe.
- a Anfangskonzentration des Orthoäthers.
- π „ „ „ primären Phosphats.
- σ „ „ „ sekundären Phosphats.
- h Wasserstoffionkonzentration.
- $w = 10^{-14}$ Wasserkonstante für 25° .
- x Umsatzvariable der ersten Reaktion.
- y „ „ „ zweiten „

Für k wurde der Orientierungswert $k = 5 \times 10^4$, für k_a der Wert¹ $k_a = 1400$ benutzt. Weil es sich lediglich um die Ermittlung der besten Versuchsbedingungen handelt, darf man sich mit ungefähren Zahlenwerten begnügen.

Für den Beginn der Reaktion gilt:

$$h = k_2 \frac{\pi}{\sigma}. \quad (3)$$

Im Zuge der Reaktion entsteht eine Menge y an Ameisensäure, sie ist stärker als die Phosphorsäure nach der zweiten Stufe und verwandelt y Mole des sekundären Phosphats in primäres Phosphat. Es gilt daher für die laufende Azidität

$$h = k_2 \frac{\pi + y}{\sigma - y}. \quad (4)$$

Indem wir h als konstant nach (3) setzen, machen wir einen Fehler F . Er beträgt in Prozenten:

$$F = \frac{k_2 \frac{\pi + y}{\sigma - y} - k_2 \frac{\pi}{\sigma}}{k_2 \frac{\pi}{\sigma}} 100 = \frac{y(\pi + \sigma)}{\pi(\sigma - y)} 100. \quad (5)$$

Um diesen Fehler in einem beliebigen Stadium der Reaktion also für einen beliebigen Wert des x zu ermitteln, bedarf es der Kenntnis der Beziehung zwischen y und x , und, weil F klein sein soll, so darf man sich mit einer annähernden Beziehung begnügen. Die Annäherung, die wir machen und die um so besser erfüllt ist, je kleiner das F oder je unveränderlicher das h ist, besteht darin, daß wir y als klein gegenüber x , π und σ vernachlässigen. Dann vereinfachen sich unsere simultanen Differentialgleichungen und werden:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= kh(a-x), \\ \frac{dy}{dt} &= k_a \frac{w}{h} x, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

wo h den Wert nach (3) hat.

Hierin folgt durch Division

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_a w}{kh^2} \cdot \frac{x}{a-x}$$

¹ A. Skrabal und A. Sperk, l. c.

und integriert:

$$y = \frac{k_a w}{k h^2} \{a - x - a \ln(a - x)\} + J.$$

Die Integrationskonstante J folgt aus $y = 0$ für $x = 0$. Ihre Einsetzung ergibt schließlich als gesuchte Beziehung:

$$y = \frac{k_b w}{k h^2} \left\{ a \ln \frac{a}{a-x} - x \right\}. \quad (7)$$

Nach diesem Ausdruck können nun die y für beliebige a , x und h berechnet und durch Einsetzung von y in (5) die Fehler F in ihrer Abhängigkeit von y und den Puffersalzmengen π und σ ermittelt werden.

Dies wurde für eine Reihe von Fällen durchgeführt und es ergaben sich für eine Anzahl von ihnen genügend kleine Werte von F .

Die erhaltenen Resultate wurden für die festzusetzenden Versuchsbedingungen unter Berücksichtigung noch folgender Gesichtspunkte verwertet.

Die einzig mögliche Art der Analyse wurde schon gekennzeichnet. Die Hauptsache war, mit möglichst geringen Laugenüberschüssen auszukommen, wenn das Analysenergebnis als kleine Differenz nicht sehr ungenau sein sollte.

Dem stand entgegen die Anwesenheit der Puffersalze. Je geringere Mengen an Puffersalzen verwendet werden durften, um so geringer durfte die Laugenmenge angesetzt werden. Sie durften jedoch nicht zu gering gewählt werden, denn aus (5) geht hervor, daß F um so kleiner ist, je größer π und σ sind. Zwischen diesen entgegengesetzten Rücksichten mußte also der Mittelweg gesucht und gefunden werden.

Der Laugenüberschuß war so zu bemessen, daß der zu analysierende Ameisenester in kurzer Zeit quantitativ verseift. Bei geringem Laugenüberschuß verseift er zunächst in der überschüssigen Lauge und dann, wenn diese verbraucht, in einem Gemisch von sekundärem und tertiärem Phosphat. Die Reaktionszeit für die Esterverseifung ist reichlich bemessen, wenn wir sie für die Alkalität berechnen, die zu Ende der Reaktion herrscht. Diese Alkalität folgt, entsprechend dem Hydrolysegleichgewicht

$$\frac{[\text{HPO}_4''] [\text{OH}']}{[\text{PO}_4''']} = \frac{w}{k_3},$$

aus der quadratischen Gleichung

$$[\text{OH}'] = \frac{w}{k_3} \cdot \frac{T - [\text{OH}']}{S + [\text{OH}']}$$

oder

$$[\text{OH}']^2 + \left(S + \frac{w}{k_3}\right)[\text{OH}'] - \frac{w}{k_3} T = 0, \quad (8)$$

wo S und T die »analytischen Konzentrationen« des sekundären beziehungsweise tertiären Phosphats bedeuten.

Nehmen wir den Ameisenester als verseift an, wenn er sich zu 99% umgesetzt hat, so berechnet sich für die Alkalität $[\text{OH}']$ die Reaktionszeit R in Minuten nach der Gleichung

$$k_a[\text{OH}']R = \ln 100. \quad (9)$$

Der Laugenüberschuß wurde so bemessen, daß R nur Minutenbruchteile beträgt. Weil der Ameisenester zunächst in einem wesentlich alkalischeren Medium verseift, ist diese Festsetzung sicher viel zu reichlich, man überzeugt sich jedoch bald, daß hier nicht viel zu ersparen ist.

Aus diesen dargelegten Gesichtspunkten wurden nun Reihen von Versuchsbedingungen erwogen und schließlich die folgenden als die geeignetsten gewählt:

	Versuchsreihe A	Versuchsreihe B
a	0.1	0.1
π	0.03	0.06
σ	0.06	0.06
h (3).....	1×10^{-7}	2×10^{-7}
x	0.07	0.09
y (7)	0.0014	0.00098
F (5)	7.2	3.3
L	0.14	0.20
S	0.05	0.07
T	0.04	0.05
$[\text{OH}']$ (8)	0.013	0.013
R (9).....	0.25	0.25

Der nach (5) berechnete, aus der Inkonstanz der Azidität fließende Fehler erscheint hier für jenes x angegeben, bis zu welchem die Reaktion messend verfolgt wurde, also für das Ende der Messung. Für Mitte und Anfang der Messung ist er natürlich wesentlich geringer, so daß die Azidität mit hinreichender Genauigkeit als konstant angenommen werden durfte.

L ist die zur Fixierung des reagierenden Systems und zur Verseifung des gebildeten Ameisenesters angewandte Laugenmenge. Sie ist, wie die übrigen Konzentrationen, in der Tabelle in Molen pro Liter angeführt.

Die Messung der sauren Verseifung des Orthoäthers.

Die Titration geschah nach den Angaben Bjerrum's zu sekundärem Phosphat, und zwar zu einem Titrierexponenten 9·57 und unter Verwendung einer mit dem Indikator angefärbten Sörensen'schen Standardlösung. Auf 100 cm^3 der letzteren sowie der austitrierten Lösung wurden 13 Tropfen einer einpromilligen alkoholischen Phenolphthaleinlösung benutzt.

Bei diesem Titrierexponenten war eine saure Verseifung des Orthoäthers nicht zu befürchten, hingegen mußte die Anwendung einer starken Säure als Maßlösung vermieden werden mit Rücksicht auf den lokalen Säureüberschuß an der Einflußstelle, der zur sauren Verseifung des Orthoäthers führen konnte. Letztere verläuft ohne Säuretönung, wäre also an sich ohne nachteilige Wirkung, führt jedoch zu Ameisenester, welcher letzterer in der zu titrierenden Lösung alkalisch verseift und einen fehlerhaften Minderverbrauch an Titriersäure herbeiführen würde. Aus diesem Grunde wurde 0·1-norm. Essigsäure als Maßlösung benutzt, was für die Genauigkeit der Titration ohne Belang war, da die Dissoziationskonstante der Essigsäure wesentlich größer ist als k_2 der Phosphorsäure.

Die Durchführung der Versuche geschah folgendermaßen:

Als Puffersalze wurden die Kahlbaum'schen Präparate KH_2PO_4 und $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ »nach Sörensen« verwendet. Die eingewogenen Mengen wurden in einem Maßkolben zu 500 cm^3 in ausgekochtem Wasser gelöst und der mittels einer Rey'schen Pipette eingewogene Orthoäther hinzugegeben, bis zur Marke aufgefüllt, in den Reaktionskolben übergegossen, rasch auf 25° gebracht und der Reaktionskolben in den Thermostaten gehängt.

Der Reaktionskolben war mit einer abschließbaren Hebevorrichtung versehen, die es gestattete, unter möglichst kleinen Verdampfungsverlusten die Proben zu entnehmen. Diese wurden in einem Maßkolben zu 50 cm^3 aufgefangen und von diesem in ein Becherglas gebracht (Zeitablesung), in welches zuvor aus einer automatischen Pipette die erforderliche Menge Lauge gegeben worden war. Nach einigem Zuwarten ($\frac{1}{4}$ Minute, siehe oben) erfolgte die Rücktitrierung mit Essigsäure.

Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$kh = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}. \quad (10)$$

Die Methode, wie sie geschildert, ließ keine besondere Genauigkeit erwarten, da trotz aller Einschränkung mit ziemlichen Laugenüberschüssen gearbeitet werden mußte, die laufende Konzentration $a - x$ daher als kleine Differenz herauskam. Dazu treten noch die

unvermeidlichen Fehler, die infolge Einwirkung der Luftkohlendensäure stets mit Arbeiten verbunden sind, bei denen einige Zeit hindurch mit stark alkalischen Lösungen umgegangen werden muß.

Endlich kam noch eine weitere Fehlerquelle in Betracht, deren Einfluß nicht noch weitergehend ausgeschaltet werden konnte, und die den Grad der Genauigkeit um noch eine Stufe herabdrückte. Es war dies die Verdampfung des Ameisensäureesters, der für sich bei 54° siedet und in dem reagierenden Gemisch von 25° einen hohen Teildampfdruck aufweist.

Nun ist dieser Tatbestand der genauen Messung der sauren und alkalischen Verseifung jenes Esters wenig hinderlich. Bei diesen raschen Reaktionen sinkt die Konzentration des flüchtigen Reaktionspartners mit der Zeit rasch ab unter Bildung nicht-flüchtiger Reaktionsprodukte, die gemessen werden. Hier aber nimmt die Konzentration des flüchtigen Stoffes mit der Zeit zu und hat die größten Werte gegen Ende, also im zweiten, ungleich längeren Teile der Reaktion, und zur Messung des Reaktionsfortschrittes dient der sich bildende flüchtige Stoff.

Auch die oben erwähnte Art der Probenentnahme konnte diesen Übelstand nur vermindern, nicht aber beseitigen, denn mit der Dauer der Reaktion und der allmählichen Entleerung des Reaktionskolbens wird der Luftraum im letzteren und damit die Verdampfung immer größer.

Der Verlust infolge Verdampfung ist auch aus den Versuchstabellen ersichtlich aus den dort angegebenen Werten für die Zeit Unendlich. Der Ausweg, der in solchen Fällen oft gewählt wird, nämlich der, die laufende Konzentration nicht aus dem Anfangswerte, sondern aus dem Endwerte zu ermitteln, war hier nicht gangbar, weil ja durch die Verdampfung nicht die Konzentration des reagierenden Stoffes, sondern die zu messende des flüchtigen Reaktionsproduktes vermindert wurde.

In den folgenden Tabellen bedeutet a die eingewogene Menge des Orthoäthers, die der Berechnung zugrunde gelegt wurde, x_∞ die zu Ende der Reaktion durch Analyse gefundene Menge des Ameisenesters. Weil Gegenreaktion sicher nicht vorliegt, hätte $x_\infty = a$ erwartet werden dürfen. Infolge Verdampfung wurde $x_\infty < a$ gefunden. Die geschilderte Erscheinung gibt sich vor allem in einem starken Absinken der Konstanten im letzten Viertel der Reaktion zu erkennen. In der Versuchsreihe B , deren Reaktionen länger verfolgt wurden, zeigt sich das Gefälle deutlicher als in der Versuchsreihe A . Die infolge der Verdampfung zu klein gefundenen Konstantenwerte wurden in den Tabellen eingeklammert und bei der Berechnung des Mittels weggelassen. Wir lassen nun die Messungen folgen.

Versuchsreihe A.

$$h = 1 \times 10^{-7}.$$

Versuch 6.

$$a = 0.10949, \quad x_{\infty} = 0.10288$$

t	$a-x$	kh	kh
0	0.09859	—	—
25	0.08254	0.0071	0.0071
57	0.06631	0.0069	0.0069
94	0.05195	0.0066	0.0069
153	0.03497	0.0067	0.0068

$$kh = 0.00679$$

Versuch 7.

$$a = 0.11700, \quad x_{\infty} = 0.10576$$

t	$a-x$	kh	kh
0	0.10550	—	—
23	0.08958	0.0071	0.0071
47	0.07684	0.0064	0.0067
82	0.06094	0.0065	0.0067
125	0.04580	0.0066	0.0066
185	(0.03210)	(0.0059)	(0.0064)

$$kh = 0.00664$$

Versuch 8.

$$a = 0.11340, \quad x_{\infty} = 0.10590$$

t	$a-x$	kh	kh
0	0.0952	—	—
21	0.0835	0.0062	0.0062
46	0.0703	0.0069	0.0069
77	0.0564	0.0071	0.0068
118	0.0423	0.0070	0.0069

$$kh = 0.00685$$

Versuch 9.

$$a = 0.11203, \quad x_{\infty} = 0.10448$$

t	$a-x$	kh	kh
0	0.10543	—	—
19	0.09369	0.0062	0.0062
46	0.07637	0.0075	0.0070
77	0.06255	0.0064	0.0068
115	0.04863	0.0066	0.0067
169	0.03433	0.0064	0.0066

$$kh = 0.00669$$

Versuchsreihe B.

$$h = 2 \times 10^{-7}.$$

Versuch 10.

$$a = 0.09733, \quad x_{\infty} = 0.08986$$

t	$a-x$	kh	kh
0	0.08405	—	—
15	0.06807	0.0141	0.0141
53	0.03987	0.0141	0.0141
81	0.02665	0.0144	0.0142
117	(0.01847)	(0.0102)	(0.0129)
166	(0.01259)	(0.0078)	(0.0114)

$$kh = 0.01415$$

Versuch 11.

$$a = 0.10527, \quad x_{\infty} = 0.09621$$

t	$a-x$	kh	kh
0	0.08927	—	—
9	0.07903	0.0135	0.0135
20	0.06705	0.0149	0.0143
34	0.05535	0.0137	0.0141
69	0.03541	0.0127	0.0134
100	(0.02451)	(0.0119)	(0.0129)
136	(0.01709)	(0.0120)	(0.0120)

$$kh = 0.01373$$

Die erste Reihe kh wurde immer durch intervallweise Integration, die zweite durch Integration von Anfang an berechnet. Die Mittelwerte von kh wurden aus allen Kombinationen aller nicht eingeklammerten Meßergebnisse errechnet.

Die Konstanz von kh innerhalb der einzelnen Versuche konnte nach den angeführten Fehlerquellen nicht besser erwartet werden.

Die Werte der Versuchsreihe A geben ihrerseits als Mittel

$$kh = 0.00674 \quad (h = 1 \times 10^{-7})$$

und die zwei der Versuchsreihe B

$$kh = 0.01394 \quad (h = 2 \times 10^{-7}).$$

Sie stehen also ebenso wie die Azidität im Verhältnisse 1:2 mit einer Abweichung von nur etwa 3%.

Damit erscheint nachgewiesen, daß sich die Hydrolyse des Orthoameisensäureäthyläthers zu Ameisensäureäthylester als eine einstufige Reaktion berechnen läßt, deren Geschwindigkeit der Konzentration von Orthoäther und Wasserstoffion proportional ist.

Bezieht man die Geschwindigkeit auf die Konzentrationseinheit von Orthoäther und Wasserstoffion, so erhält man 6.85×10^4 oder abgerundet:

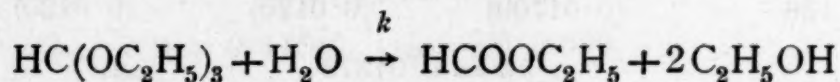
$$k = 70000 \quad (25^\circ).$$

Hieraus folgt für $[H^+] = 0.1$ eine Halbierungszeit von 1×10^{-4} Minuten oder — für den Ablauf zu 99% — eine Reaktionszeit von 6×10^{-4} Minuten, im Einklange mit dem Ergebnisse der Messungen in 0.1-norm. HCl-Lösung.

Auch die Ergebnisse der Vorversuche stimmen mit dem Zahlenwert der Konstante überein. Auf der einen Seite berechnen sich nämlich aus ihr für die Halbierungszeit in dem Essigsäure-Acetat-Versuch ($k = 7 \times 10^{-6}$) 1 Minute, auf der anderen Seite für den Ablauf zu nur 10% eine Reaktionszeit von 20 Tagen für den Carbonat-Bicarbonat-Versuch ($k = 6 \times 10^{-11}$) und von 10000 Tagen für die Hydrolyse durch 0.1-norm. NaOH ($k = 10^{-13}$).

Über die chemische Natur des Äthylorthoformiats.

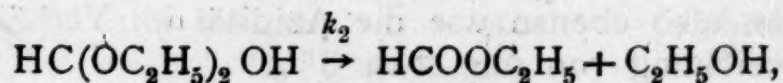
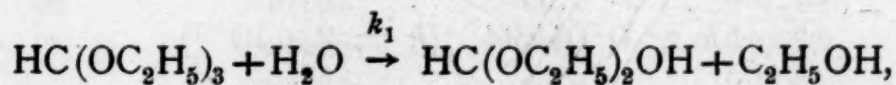
Nach dem Ergebnis unserer Messungen reagiert sonach der Orthoameisensäureäther im Sinne der Gleichung



mit einer Geschwindigkeit k , die der Wasserstoffionkonzentration proportional ist. Für $[H^+] = 1$ hat k den ungeheuren Wert von 70000.

Ob diese rasche saure Hydrolyse direkt, in einem Zuge, oder über Zwischenstufen verläuft, diese Frage bleibt unentschieden. Beide Annahmen sind mit dem Ergebnis der Messungen verträglich. Das »chemische Gefühl« spricht für den Stufenverlauf. Die Neigung, Stufenreaktionen im vorliegenden Falle und in ähnlichen Fällen anzunehmen, entspricht unseren derzeitigen molekularkinetischen, auf wahrscheinlichkeits-theoretischen Anschauungen beruhenden und auf allgemeine Erfahrungen sich stützenden Vorstellungen.

Folgen wir dieser Neigung, so hätten wir mindestens zwei Stufenreaktionen anzunehmen:

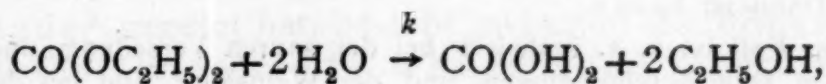


wo zwischen k_1 und k_2 Beziehungen gelten müssen, die so geartet, daß sich meßnerisch die Stufenfolge mit den Konstanten k_1 und k_2 genau so wie die direkte Reaktion mit der Konstanten k verhält. Es sind zwei Beziehungen, die dieser Bedingung Genüge leisten.

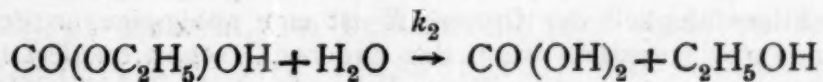
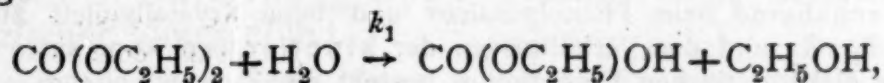
1. Fall. Die Konstante k_1 ist sehr groß gegenüber k_2 . Der Orthoameisensäureäther geht relativ rasch in den Zwischenstoff $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ über und was gemessen wird, ist die Umwandlung des letzteren in Ameisenester. Die gemessene Konstante k ist $k = k_2$. Gegen diese Hypothese spricht der Umstand, daß der Zwischenstoff bisher weder isoliert noch nachgewiesen werden konnte. Weil sich im alkalisch gemachten Medium weder Ameisenester noch seine Verseifungsprodukte bilden, kann k_2 in diesem Medium nur sehr klein sein. Durch Auflösung des Orthoäthers in verdünnter Säure und sofortige Alkalisierung der Lösung müßte sich der Orthoäther so gut wie vollständig in das Zwischenprodukt verwandeln und letzteres sich sodann nachweisen und z. B. durch Vakuumdestillation isolieren lassen. Daß dies der präparativen Kunst noch nicht gelungen, spricht gegen die Annahme $k_1 \gg k_2$.

2. Fall. Die Konstante k_1 ist sehr klein gegenüber k_2 . Der Orthoäther bildet relativ langsam den Zwischenstoff $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$, der sich seinerseits relativ rasch zu Ameisenester umsetzt. Die gemessene Konstante k ist $k = k_1$. Daß sich der Zwischenstoff noch nicht nachweisen, geschweige denn isolieren ließ, spricht zugunsten der Annahme $k_1 \ll k_2$.

Aber auch direkte Beobachtungen, die an einem anderen Stoffe gemacht worden sind, welcher an denselben Kohlenstoff Hydroxyl und Alkoxyl gebunden hat, sprechen für $k_1 \ll k_2$. Wir meinen die Verseifung der Kohlensäureester.¹ Auch diese Reaktion verläuft nach den Messungen wie eine einstufige Reaktion



die ebenso wie die Hydrolyse des Ameisensäureorthoäthers in die Stufenfolge



zerlegt gedacht werden kann. Hier hat man es aber in der Hand, die zweite der beiden Stufenreaktionen bloßzulegen, indem sich der Zwischenstoff in Form seines Natriumsalzes darstellen und in bezug auf seine Reaktionsfähigkeit direkt untersuchen läßt. Bringt man dieses Natriumsalz in wässrige Lösung, so lehrt der Versuch,

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 305.

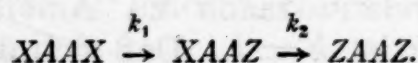
daß es unter allen Verhältnissen, d. h. bei jeder in Betracht kommenden Azidität, so gut wie momentan zu Kohlensäure und Alkohol reagiert.

Wenn wir demnach, der allgemeinen Neigung folgend, die meßbare Reaktion der Verseifung der Kohlensäureester in eine Stufenfolge zerlegen, so sind, was die Konstanten der Stufenfolge anbelangt, notwendig an diese Zerlegung als weitere Bedingungen $k_1 \ll k_2$ und $k = k_1$ geknüpft.

Die Verhältnisse beim Kohlensäureester sowie der weitere Umstand, daß ganz allgemein die Monoalkyl- und Monoacylderivate der Geminal-Glykole »meist schwer zu fassen sind«,¹ sprechen dafür, daß wir auch für die Stufenfolge der Orthoameisensäureätherhydrolyse $k_1 \ll k_2$ und $k = k_1$ als wahrscheinlich anzunehmen haben.²

¹ V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. organ. Chemie, 2. Aufl., I, 2 (Leipzig 1913), p. 62.

² Molekularkinetisch ist damit folgendes gesagt. Es handelt sich um die stufenweise Reaktion eines Stoffes mit zwei identischen und identisch gebundenen reaktionstähigen Gruppen X. Ein solcher Stoff hat das Formelbild XAAX. Er reagiert nach dem Stufenschema:



Bezeichnet κ die Konstante der Gruppengeschwindigkeit des Stoffes XAAX, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher eine bestimmte Gruppe X dieses Stoffes reagiert, so ist die Geschwindigkeit k_1 , mit welcher die eine oder die andere Gruppe in XAAX reagiert, $k_1 = 2\kappa$. Was alsdann die Geschwindigkeit k_2 nach der zweiten Stufe anbelangt, so sind hier drei Fälle zu unterscheiden:

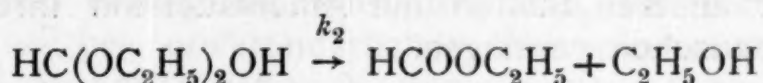
1. Die Reaktion der Gruppe X erfolgt unabhängig, d. h. (vgl. R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 29 (1908), 91, und 36 (1915), 471) unbeeinflusst davon, ob die zweite Gruppe X noch vorhanden oder schon durch Z ersetzt ist. Dann ist $k_2 = \kappa$.

Dieser Fall ist u. a. realisiert bei der sauren Verseifung und Veresterung der normalen Oxalsäurehomologen und der Weinsäure und bei der sauren und alkalischen Verseifung der Ester des Äthylenglykols. Bei der elektrolytischen Dissoziation zweiwertiger symmetrischer Säuren und Basen liegt er vor, wenn das Verhältnis $\delta_1 : \delta_2$ der Konstanten der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation 4 ist, was annähernd beim Phenolphthalein und beim Krystallviolett zutrifft, denn zwischen $\delta_1 : \delta_2$ und den Verhältnissen der kinetischen Konstanten der Stufenfolgen der elektrolytischen Dissoziation besteht ein Zusammenhang.

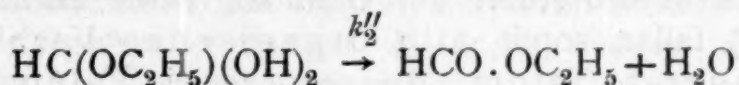
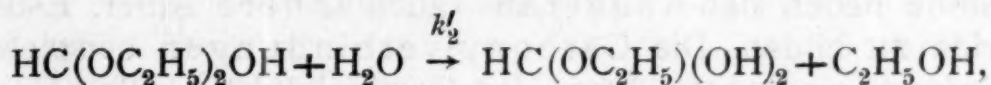
2. Die Reaktionsfähigkeit der Gruppe X ist eine abhängige, in der Weise, daß das X langsamer reagiert, wenn das andere X schon reagiert hat, also durch Z ersetzt ist. Dann ist $k_2 < \kappa$. Dieser Fall scheint die Regel zu bilden. Er ist beispielsweise realisiert bei der alkalischen Verseifung der Ester der normalen Oxalsäurehomologen und der Weinsäure. Er ist ferner verwirklicht bei der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation der symmetrischen Säuren und Basen, indem $\delta_1 : \delta_2$ in der Regel größer, sehr häufig sehr viel größer als 4 ist. (Vgl. E. Q. Adams, Journ. Am. Chem. Soc., 38 (1916), 1503).

3. Die Reaktion der Gruppe X ist eine abhängige, in der Weise, daß das X rascher reagiert, wenn das andere X bereits reagiert hat. Dann ist $k_2 > \kappa$. Dieser Fall ist bei der Verseifung der Kohlensäureester realisiert. Er scheint vielleicht ganz allgemein bei der Verseifung der Äther und Ester der Geminalglykole verwirklicht zu sein.

Analog wie beim Kohlensäureester kann auch bei unserem Orthoäther die rasche Reaktion nach der zweiten Stufe entweder das Ergebnis eines intramolekularen Vorganges:



oder das einer weiteren Stufenfolge:



sein, worüber nicht entschieden zu werden vermag.

Eine andere, auf Grund unseres reaktionskinetischen Befundes zu erörternde Frage ist die nach der Charakterisierung der chemischen Natur des Äthylorthoformiats. In dieser Hinsicht ist jedenfalls zu sagen, daß letzteres aus der Klasse der Ester auszuscheiden und in die Gruppe der Äther einzureihen ist.

Bezeichnet *R* ein Alkyl, *A* ein Acyl, so lassen sich hinsichtlich des Vorganges der Hydrolyse sowie der ganzen übrigen chemischen Charakteristik drei Typen von Stoffen mit ätherartig gebundenem Sauerstoffatom feststellen:

- | | |
|--------------------|----------|
| Typus I (Äther): | ROR' , |
| » II (Ester): | AOR , |
| » III (Anhydride): | AOA' . |

Diese Trennung wird als keine prinzipielle, sondern wahrscheinlich nur als eine graduelle aufzufassen sein, denn, wie P. E. Verkade¹ gezeigt hat, besteht zwischen Carbonsäure einerseits, Alkohol andererseits weitgehende Übereinstimmung und hinsichtlich des chemischen Verhaltens der beiden Stoffklassen — wenn man von den spezifischen Reaktionen der Carbonsäuren, die durch die Carbonylgruppe bedingt sind, absieht — kein grundsätzlicher Unterschied.

Wenn auf der einen Seite eine Analogie zwischen Acyl und Alkyl besteht, so besteht auf der anderen Seite eine solche zwischen Alkyl und Wasserstoff. Die Auffassung des Wasserstoffatoms als einfachstes Alkyl der Grenzkohlenwasserstoffe reicht bis auf J. H. van't Hoff² zurück und wurde vor einiger Zeit namentlich von K. Kubierschky³ überzeugend dargetan. Unsere Übersicht schließt daher die freien Carbonsäuren als Grenzfälle der Ester und die Alkohole und das Wasser als Grenzfälle der Äther ein. Die

¹ Chem. Weekblad, 11 (1914), 754; vgl. auch ibid. 15 (1918), 203.

² Ansichten über die organ. Chemie (Braunschweig 1878), 281.

³ Zeitschr. f. angew. Chemie, 26, I. (1913), 730.

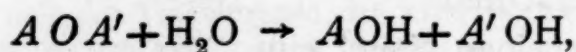
wichtige Reaktion der Verseifung oder Hydrolyse erweist sich alsdann als ein Fall von »Umesterung«, worunter man die Erscheinung versteht, daß die Stoffe mit einem Äthersauerstoff in Reaktion mit anderen Stoffen mit Äthersauerstoff ihre Acyle und Alkyle auszutauschen vermögen.

Geht man von mehrwertigen Alkoholen und Carbonsäuren sowie den Zwittergebilden, den Oxycarbonsäuren, aus, so vermögen diese Stoffe neben den »äußeren« auch innere Äther, Ester und Anhydride zu bilden. Die Carbonylverbindungen beispielsweise sind alsdann als innere Äther der Geminalglykole aufzufassen. In unsere Übersicht fallen somit alle organischen Verbindungen mit einem Sauerstoffatom, dessen zwei Valenzen an C oder H gebunden sind.

Andere organische Verbindungen lassen sich wieder, von unseren drei Typen ausgehend, in der Weise abgeleitet denken, daß man schrittweise *R*, *A*, *RO*, *AO* oder *O* durch andere analoge Elemente oder Elementgruppen ersetzt, wodurch man zu Verbindungen gelangt, die in bezug auf Verhalten und Synthese nähere oder fernere Analogie mit den Äthern, Estern und Anhydriden zeigen. Auf diesem Wege gelangt man zu einer Systematik der organischen Verbindungen, als deren Urtyp sich der allgemeinste unserer drei Typen, der Estertypus, hinstellt.¹

Bestehen also deutliche Übergänge und Kontinuitäten, so empfiehlt es sich dennoch im Interesse der Klassifikation und Einreihung der einzelnen Stoffe in zusammengehörige Gruppen, vornehmlich das Unterschiedliche und Trennende hervorzuheben. Das Aufzeigen der Kontinuitäten und die Aufsuchung der Gesetze ihrer Abstufung sind Aufgaben der späteren Entwicklung.

Zu den Reaktionen unserer drei Stofftypen, die auch quantitativ untersucht und also am genauesten bekannt sind, gehört der Vorgang der Hydrolyse oder Verseifung nach den Reaktionsgleichungen:



welche Reaktionen in entsprechend starker Verdünnung mehr oder weniger vollständig verlaufen.

¹ Es wäre von großem Reiz, auf die »Estersystematik« der organischen Stoffe des näheren einzugehen. Ich will dies vertagen, bis mehr experimentelles Material, vor allem Geschwindigkeitsmessungen, vorliegen werden. Die »Reaktionsfähigkeit« der Stoffe, die »Beweglichkeit« der Atome und Gruppen finden in den Geschwindigkeitskonstanten ihren exakten Ausdruck, wobei zu berücksichtigen ist, daß bekanntlich das Stattfinden oder Ausbleiben einer denkbaren Reaktion in der organischen Chemie weit häufiger als durch energetische Momente durch kinetische bedingt wird, woraus die Bedeutung der chemischen Kinetik für die organische Chemie hervorgehen mag. (A. S.)

Der aus dem allgemeinen Streben nach einer möglichst einheitlichen Darstellung alles Naturgeschehens hervorgegangene Grundsatz der chemischen Kinetik, alle möglichen Reaktionen als auch wirklich erfolgend anzusehen, führt uns dazu, für den Vorgang der Hydrolyse bei unveränderlicher Wasserkonzentration das allgemeine Zeitgesetz einer Nebenwirkung anzunehmen:

$$\frac{-dV}{dt} = k_a[\text{OH}']V + k_s[\text{H}']V + k_wV, \quad (11)$$

wo V die Konzentration des hydrolysierenden Stoffes bedeutet. Die drei Geschwindigkeitskonstanten k_a , k_s , k_w sollen als die Konstanten der alkalischen Verseifung, der sauren Verseifung und der Wasserverseifung bezeichnet werden.

Die Konzentrationen $[\text{OH}']$ und $[\text{H}']$ sind voneinander nicht unabhängig, sondern durch die Beziehung verknüpft:

$$[\text{H}'][\text{OH}'] = w, \quad (12)$$

wobei zu bemerken ist, daß die zu dieser Gleichgewichtsbedingung führenden Reaktionen erfahrungsgemäß mit überragender Geschwindigkeit sich einstellen, so daß die Beziehung (12) immer erfüllt ist.

Aus (11) und (12) ist ohneweiters ersichtlich, daß bei einer bestimmten Azidität die Verseifungsgeschwindigkeit $-dV/dt$ ein Minimum sein muß. Wir erfahren die Minimumsbedingung, wenn wir nach Einsetzung von $[\text{OH}']$ aus (12) in (11) letztere Gleichung nach $[\text{H}']$ differenzieren und die Ableitung gleich Null setzen, wobei wir bekommen:

$$[\text{H}'] = \sqrt{w \frac{k_a}{k_s}}. \quad (13)$$

Man kann die Bedingung (13) auch in der Form schreiben:

$$\frac{[\text{H}']}{[\text{OH}']} = \frac{k_a}{k_s}, \quad (14)$$

die besagt, daß die Verseifungsgeschwindigkeit ein Minimum ist, wenn sich $[\text{H}']$ zu $[\text{OH}']$ wie die Konstante der alkalischen zur Konstante der sauren Verseifung verhält.

Denken wir uns die Verseifung bei konstanter Azidität, etwa durch einen geeigneten Puffer geregelt, verlaufend, so ist ihre Minimalgeschwindigkeit durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{-dV}{dt} = 2k_mV + k_wV, \quad (15)$$

wo k_m die Bedeutung hat:

$$[\text{OH}']k_a = [\text{H}']k_s = k_m. \quad (16)$$

Auf der anderen Seite gibt es zwei Höchstwerte der Geschwindigkeiten der Verseifung, deren Bedingungen man sich durch Anwendung möglichst alkalischer, beziehungsweise möglichst saurer Lösungen nähern kann, in diesem Vorhaben aber theoretisch und praktisch auf Grenzen stößt.

Aufgabe der Kinetik ist es, alle drei Verseifungskonstanten zahlenmäßig, wenigstens der Größenordnung nach, zu ermitteln. Relativ hohe Werte der einen oder der anderen der drei Konstanten werden leicht zu messen, beziehungsweise, wenn die betreffende Reaktion unmeßbar rasch, leicht festzustellen sein. Anders steht es mit den relativ kleinen Werten.

Soll eine kleine Konstante der Wasserverseifung gemessen werden, so wird man die Bedingung der Minimumgeschwindigkeit herbeiführen. Alsdann wird k_w noch zu messen sein, wenn es von derselben Größenordnung ist wie $2k_m$ [siehe Gleichung (15)]. Wenn $k_w \ll 2k_m$, so besteht keine Aussicht, seinen Wert feststellen zu können.

Zwecks Messung eines relativ kleinen k_a oder k_s wird man sich den Bedingungen der Maximalgeschwindigkeiten nähern. Der Fall, daß man beispielsweise k_s in stark saurer Lösung darum nicht messen kann, weil selbst unter dieser Bedingung $k_s[H^+]$ klein gegenüber $k_a[OH']$ ist, ist nach den bisherigen Erfahrungen, die bezüglich der Größenordnung der Konstanten gemacht worden sind, kaum zu erwarten. Nach diesen Erfahrungen ist der Bereich der Verseifungskonstanten, wenn an sich groß, so doch wesentlich kleiner als der der realisierbaren Aziditäten von rund 14 Zehnerpotenzen. Man wird also im äußersten Falle Stillstand der Verseifung und damit die Unmeßbarkeit von k_s infolge seiner Kleinheit feststellen können.

Dagegen kommt es vor, daß man sich über die Größenordnung beispielsweise von k_s darum keine Vorstellung verschaffen kann, weil selbst in stark saurer Lösung $k_s[H^+]$ klein gegenüber k_w ist. Alsdann gelingt es mitunter durch Zugabe eines inerten Lösungsmittels das Verhältnis $k_s[H^+]:k_w$ zugunsten von $k_s[H^+]$ soweit zu verschieben, um wenigstens die Tatsache des Vorliegens einer sauren Verseifung konstatieren zu können.

Überblicken wir nunmehr die Verseifung unserer drei Stofftypen mit Äthersauerstoffatomen bezüglich der absoluten und relativen Werte von k_a , k_s und k_w , so ist auf Grund bisheriger Beobachtungen und Messungen folgendes festzustellen.

Carbonsäureester. Die Konstante der alkalischen Verseifung ist sehr groß und bei den einzelnen Estern sehr verschieden. Beispielsweise ist sie für das erste Methyl des Oxalsäureesters von der Größenordnung¹ 10^6 , für eine große Zahl anderer Methylester von der Größenordnung 1 und darunter.

¹ Literatur bei A. Skrabal und A. Matievic, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 765; A. Skrabal und E. Singer, *ibid.*, 41 (1920), 339.

Die Konstante der sauren Verseifung ist klein, bei den verschiedenen Estern nicht sehr verschieden, von der ungefähren Größenordnung 10^{-2} und darunter.

Das Verseifungsgeschwindigkeitsminimum liegt demnach in der Nähe des Neutralpunktes, aber immer auf der sauren Seite desselben, beispielsweise für Äthylacetat bei $[H^+] = 3 \times 10^{-6}$.

Eine Wasserverseifung ist im allgemeinen nicht festzustellen, womit gesagt ist, daß ein etwaiges k_w unter allen Verhältnissen klein gegenüber $k_a[OH']$ oder $k_s[H^+]$ ist. Soweit Messungen im Verseifungsminimum¹ vorliegen, sprechen sie für ein selbst gegenüber $2k_m$ [Gleichung (15)] verschwindend kleines k_w . Es wäre wünschenswert, diese Messungen zu vermehren und insbesondere auch auf Ester mit extremen Verseifungsgeschwindigkeiten auszuweiten.

Alkalische neben saurer Verseifung bei nicht nachweisbarer Wasserverseifung und $k_a > k_s$ bedingen bei den Carbonsäureestern ein scharf ausgeprägtes Verseifungsminimum im Gebiete der schwach sauren Reaktion, wie aus der Kurve II der Figur (Abszisse Azidität, Ordinate Reaktionsgeschwindigkeit für $V=1$, beide in logarithmischer Zählung) am Äthylacetat als Beispiel zu ersehen ist.

Die hier dargelegten Beziehungen zwischen den drei Konstanten gelten nur als Regel für die Carbonsäureester. Bei Sulfonsäureestern und Mineralsäureestern liegen die Verhältnisse wesentlich anders.²

Aber auch bei den Carbonsäureestern gibt es bemerkenswerte Abweichungen von der Regel. So haben H. Johansson und H. Sebelius³ bei der Hydrolyse des Glykolids zu Glykologlykolsäure und des Lactids zu Lactomilchsäure neben einer unmeßbar raschen alkalischen Verseifung⁴ und einer meßbaren sauren Verseifung eine meßbare Wasserverseifung feststellen können. Es liegt also hier der Fall einer Carbonsäureesterverseifung vor, bei welcher k_w gegenüber $[H^+]k_s$ nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Was die Lactone anbelangt, so verhalten sich die γ -Lactone normal, d. h. wie die Mehrzahl der übrigen Carbonsäureester. Was hingegen die β -Lactone betrifft, so konnten dieselben Forscher⁵

¹ J. J. A. Wijs, Zeitschr. f. physik. Chemie, 11 (1893), 492, und 12 (1893), 514; H. v. Euler und J. Laurin, Arkiv für Kemi, Mineralogi och Geologi, 7 (1920), Nr. 30.

² Literatur bei R. Wegscheider, Ber. chem. Ges., 52 (1919), 235.

³ Ber. chem. Ges., 52 (1919), 745.

⁴ Es ist uns inzwischen gelungen, auch diese rasche Reaktion zu messen, so daß nunmehr in dem Lactid ein Ester vorliegt, von welchem alle drei Konstanten k_a , k_s und k_w dem Zahlenwerte nach bekannt sind. Wir werden über unsere Messungen in Bälde berichten.

⁵ Ber. chem. Ges., 51 (1918), 480.

besonders extreme Abweichungen vom normalen Verhalten aufzeigen, insofern die Hydrolyse der β -Lactone durch Wasserstoffion nicht (oder wenig) katalysiert wird.

Hinsichtlich der geltenden Beziehung $k_w \gg [H']k_s$ erinnern die β -Lactone bereits an die Säureanhydride.

Carbonsäureanhydride. Die Verseifung oder Hydratisierung der Carbonsäureanhydride¹ ist durch einen hohen Wert der Konstante der Wasserverseifung gekennzeichnet. Beispielsweise ist für Acetanhydrid bei 25° $k_w = 0.17$, entsprechend einer Halbierungszeit von rund 4 Minuten. Gegenüber diesem Betrag kommt $[H']k_s$ schwer zur Geltung und die Behauptung von A. C. D. Rivett und N. V. Sidgwick,² daß Wasserstoffion die Hydratisierung der Säureanhydride nicht beschleunigt, ist leicht verständlich. Dem hingegen haben K. J. P. Orton und M. Jones³ feststellen können, daß auch diese Hydrolyse durch Wasserstoffion beschleunigt wird, wenn auch nicht so augenscheinlich wie die Esterverseifung. Die beiden Forscher haben ferner gezeigt, daß die Säuren namentlich in wasserarmen Medien sehr wirksame Katalysatoren sind. Neben der Wasserverseifung ist also die saure Verseifung der Anhydride feststehend.

Die Beschleunigung der Hydratisierung der Anhydride durch Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) geht übrigens ganz zweifellos auch aus älteren Beobachtungen mehr qualitativer Natur hervor.⁴

Hydroxylion ist ein außerordentlich wirksamer Katalysator für die Hydratisierungsreaktion. Die Konstante der alkalischen Verseifung konnte bisher noch nicht ermittelt werden.⁵ Die Schwierigkeiten liegen weniger an dem hohen Wert von k_a als an der Größe von k_w , sind also ähnlicher Art wie die, die sich der Ermittlung von k_s entgegenstellen. Weil die Verseifung in mittelstarksaurer Lösung eine reine Wasserverseifung ist, muß in diesen Lösungen $[OH']k_a$ klein gegen k_w sein. Es wäre daher ein Leichtes, $[H']$ derart zu verringern, daß $[OH']k_a$ gegen k_w groß ist, alsdann ist aber, weil k_w an sich einen hohen Wert hat, $[OH']k_a + k_w$ um so größer und damit die Reaktion an die Grenze der Meßbarkeit gelangt. Mit diesen Schwierigkeiten hat man also bei der Messung von k_a zu rechnen. Immerhin läßt sich schon heute sagen, daß das k_a langsam alkalisch verseifender Anhydride ungefähr ebenso groß ist wie das k_a rasch alkalisch verseifender

¹ Siehe insbesondere die Arbeiten von P. E. Verkade in den Rec. trav. chim.

² Journ. Chem. Soc., 97 (1910), 732 und 1677. Vgl. auch B. H. Wilsdon und N. V. Sidgwick, ibid., 103 (1913), 1959.

³ Journ. Chem. Soc., 101 (1912), 1708.

⁴ Vgl. u. a. J. Volhard, Liec. Ann., 267 (1892), 51; R. Wegscheider und E. Späth, Monatshefte für Chemie, 30 (1909), 841.

⁵ Über eine Schätzung von k_a beim Kamphersäureanhydrid siehe B. H. Wilsdon und N. V. Sidgwick, Journ. Chem. Soc., 107 (1915), 679.

Ester.¹ Es ist also die Reaktionsfähigkeit eines Acyls A bezüglich der alkalischen Verseifung in dem Anhydrid AOA' im allgemeinen größer als in dem Ester AOR , so daß die Anhydride durchschnittlich rascher alkalisch verseifen als die Ester.

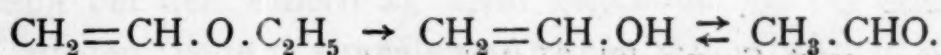
Nach dem Gesagten hat die Verseifungskurve der Carbonsäureanhydride ungefähr den Verlauf der Kurve III unserer Figur. Weil das Verhältnis $k_a : k_s$ einen größeren Wert hat als bei den Estern, ist das Verseifungsminimum stärker nach der sauren Seite verschoben und infolge der Relation $k_n \gg 2 k_m$ überdies ganz eingeebnet.

Äther. Gegenüber den Estern und noch mehr gegenüber den Carbonsäureanhydriden sind die Äther sehr häufig, aber nicht immer durch große Reaktionsträgheit gekennzeichnet. Dieses geringe Reaktionsvermögen kommt auch in ihrem Verhalten im Hydratations- oder Verseifungsvorgang zum Ausdruck. Mit Wasser reagieren viele Äther nur sehr langsam zu Alkohol und diese langsame Reaktion ist sehr wahrscheinlich eine saure Verseifung.

Die ältesten hierhergehörigen Beobachtungen am Äthyläther verdanken wir A. Lieben.² Reiner Äther zeigt bei Gegenwart von Wasser nach einigen Monaten, rascher bei 100° im Einschmelzrohr, Jodoformreaktion infolge Alkoholbildung. Der Umstand, daß basische Körper, wie Kalk und Ätzkali, den Äther nach Lieben nicht angreifen, während Säuren und Salze ihn verändern, spricht mit einiger Wahrscheinlichkeit dafür, daß auch die Reaktion mit Wasser keine reine Wasserverseifung, sondern eine saure, durch das Wasserstoffion des Wassers bedingte Verseifung ist. Es ist also immer $[H^+] k_s > k_n$.

Daß die Hydrolyse der Äther eine saure Verseifung ist, folgt aus zahlreichen Beobachtungen an rascher hydrolysierenden Äthern und aus einigen Messungen. Der Wert der Konstanten k_s ist sehr von der Natur des Alkyls abhängig. Nach A. Eltekoff³ verseifen die Äther tertiärer Alkohole rascher als die Äther sekundärer Alkohole, letztere wieder rascher als die Äther primärer Alkohole, die Äther ungesättigter Alkohole verseifen rascher als die Äther gesättigter Alkohole.

Besonders rasch hydrolysieren unter dem Einfluß von Säuren, beziehungsweise des Wasserstoffions die Enoläther.⁴ So wird Vinyläthyläther nach J. Wislicenus⁵ durch Eintropfenlassen in verdünnte Schwefelsäure glatt in Alkohol und Aldehyd gespalten:



¹ Ich hoffe über die alkalische Verseifung der Anhydride, wenigstens was die Größenordnung von k_a anbelangt, demnächst berichten zu können. (A. S.).

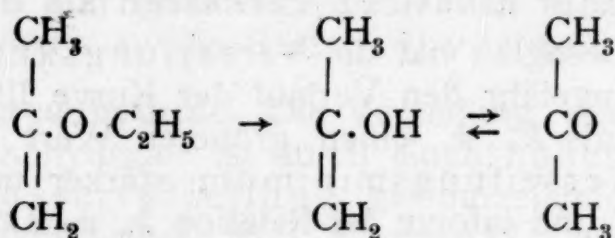
² Lieb. Ann., 165 (1873), 134.

³ Ber. chem. Ges., 10 (1877), 704 und 1902.

⁴ L. Knorr, Ber. chem. Ges., 39 (1906), 1409.

⁵ Lieb. Ann., 192 (1878), 119.

Nach A. Faworsky¹ wird Isopropenyläthyläther schon durch 1%ige Schwefelsäure rasch und in der Kälte vollständig in Alkohol und Aceton zerlegt:



Ebenso wie die Äther tertiärer Alkohole rascher hydrolysieren als die Äther sekundärer Alkohole, scheinen auch die Äther tertiärer Enole rascher zu reagieren als die Äther der Enole, deren Hydroxyl sekundär gebunden ist.

Die größere Hydrolysegeschwindigkeit der Enoläther gegenüber der geringeren der Äther ungesättigter Alkohole entspricht dem viel größeren Einfluß der α -Substitution gegenüber dem der β -Substitution.

Im Gegensatz zu den rasch hydrolysierenden Äthern der tertiären Enole sind die Phenoläther durch große Beständigkeit gekennzeichnet, ein Zeichen, daß nicht allein die Art der Bindung der Alkoholgruppe, sondern die gesamte Kernstruktur des Alkyls für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend ist.

Äthernatur besitzen ferner die Aldehyd- und Ketonacetale.² Sie werden bei Gegenwart von Säuren rasch zu Alkohol und Aldehyd, beziehungsweise Keton hydrolysiert.³ Auch hier scheinen die Acetale der Ketone leichter zu reagieren als die der Aldehyde.⁴

Im Anschluß an die Acetale wären die Polysaccharide und Glukoside namhaft zu machen. Ihre Hydrolyse, wie die vieluntersuchte Rohrzuckerinversion, oder die Spaltung des Salicins⁵ in Dextrose und Saligenin, sind saure Verseifungen, indem die Hydrolysegeschwindigkeit der Wasserstoffionkonzentration proportional ist.

Gewissermaßen potenziert erscheint der Äthercharakter in den Orthocarbonsäureäthern, die drei Alkoxygruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden haben. Die saure Verseifung erfolgt hier, wie wir für einen Fall zeigen konnten, auch in neutraler Lösung mit großer, ja selbst noch in schwach alkalischer Lösung mit merklicher Geschwindigkeit.

¹ Journ. prakt. Chemie, [2], 37 (1888), 534.

² Mit der Messung der Hydrolyse der Acetale sowie der Acylderivate der gem. Glykole, welche letztere natürlich Esternatur besitzen, sind wir derzeit beschäftigt. (A. S.).

³ M. Delépine, Compt. rend., 132 (1901), 331. Vgl. auch M. Grodzki, Ber. chem. Ges., 16 (1883), 512.

⁴ L. Claisen, Ber. chem. Ges., 40 (1907), 3903.

⁵ A. A. Noyes und W. J. Hall, Zeitschr. physik. Chemie, 18 (1895), 240.

Die Bezeichnung der alkylierten Orthocarbonsäuren als Ester ist somit nicht gerechtfertigt. Auch die hypothetischen Muttersubstanzen tragen ihren Namen mit Unrecht, sie wären sachgemäßer als Geminalglycerine zu bezeichnen; das erste Glied $\text{HC}(\text{OH})_3$ sollte also Methenylglycerin heißen.¹

Stellt man den Wert 70000 für Methenylglycerinäthyläther, 0.01 für die Rohrzuckerinversion² und den sicher sehr kleinen Wert der bisher noch nicht quantitativ gemessenen sauren Äthylätherhydrolyse in eine Parallele, so erhält man eine Vorstellung von dem Bereich, innerhalb welchen das k_s der Ätherverseifung sich bewegen kann.

Dieser Bereich steht an Umfang sicherlich nicht nach dem Bereich von k_a bei der Esterverseifung und ist mutmaßlich ebenso umfassend wie der Bereich von k_a der Anhydridverseifung.

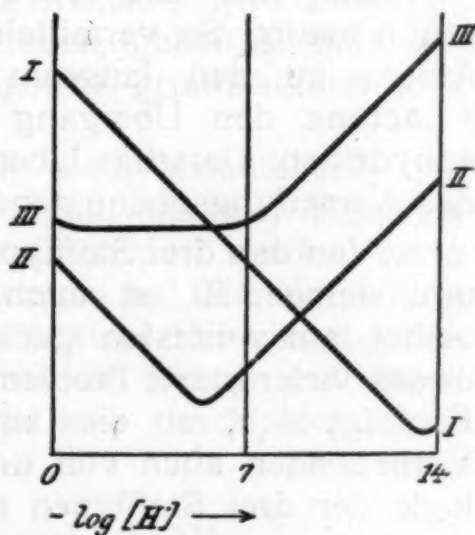
Die reaktionsfähigen Äther sind durch ein großes k_s ebenso gekennzeichnet, wie die reaktionsfähigsten Anhydride durch ein großes k_a . Die Ester halten die Mitte, ihre reaktiven Vertreter haben hohe Werte von k_s und k_a , die aber, an den Werten von k_s , beziehungsweise k_a der reaktiven Äther, beziehungsweise Anhydride gemessen, mutmaßlich zurückbleiben.

Mit der Verseifungsgeschwindigkeit symbar verläuft die allgemeine Reaktionsfähigkeit der Äther, Ester und Anhydride. Die rasch verseifenden Vertreter dieser Stoffklassen sind daher auch die wirksamsten Alkylierungs-, beziehungsweise Acylierungsmittel. Man macht von ihnen in der Synthese Gebrauch. Die langsam verseifenden sind hingegen als inerte Lösungsmittel von praktischer Bedeutung.

Nach den numerischen Werten der Verseifungskonstanten kommen für diesen Zweck vor allem die Äther gesättigter, primärer Alkohole in Betracht.

Was k_a und k_n der Ätherverseifung anbelangt, so sind, soweit Messungen vorliegen, Anzeichen für eine merkliche Wasser-verseifung nicht vorhanden. Ähnlich wie bei den Estern, dürfte also auch bei den Äthern k_n klein gegenüber $[\text{H}^+]k_s$ sein.

Dagegen liegen zuweilen Anzeichen einer alkalischen Verseifung vor, wenn auch die Gebiete, wo Äther vorwiegend alkalisch verseifen, kaum mehr in den Bereich wässriger Lösungen fallen.



¹ Vgl. auch W. Lippert, Lieb. Ann., 276 (1893), 176.

² W. Ostwald, Journ. prakt. Chemie, 29 [2], (1884), 385.

So werden die Phenoläther bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Alkali oder durch die Alkalischmelze gespalten.¹ Äther mehrwertiger Phenole werden dabei, ganz so wie die Ester mehrwertiger Carbonsäuren, partiell oder stufenweise verseift.²

Jedenfalls ist das k_a bei den typischen Äthern sehr klein gegenüber dem k_s , so daß das Verseifungsminimum im stark alkalischen Gebiete liegen und mitunter gar nicht realisierbar sein dürfte. Aus Stetigkeitsgründen wird man aber auf ein Verseifungsminimum schließen dürfen.

Die Kurve I der Figur zeigt den Verlauf der Verseifungskurve der Äther, wie wir ihn auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen als typisch für diese Stoffklasse anzunehmen einigermaßen berechtigt sind.

Ordnen wir sonach die drei Stofftypen mit Äthersauerstoffatom in die Reihe:

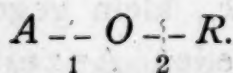
Äther, Ester, Anhydride,

so nehmen in derselben Reihenfolge die numerischen Werte von k_n und des Verhältnisses $k_a : k_s$ zu, während sich das Verseifungsminimum aus dem Gebiete der stark alkalischen Reaktion in das Gebiet der sauren Reaktion verschiebt und gleichzeitig immer mehr abflacht.

Daß hier alle Abstufungen aufzutreten vermögen, wurde schon betont. So vermitteln die Phenoläther den Übergang von den Äthern zu den langsam verseifenden Estern, die Lactide und β -Lactone den Übergang von den Estern zu den Carbonsäureanhydriden. Derartige Übergänge werden sich bei weiterem Studium des Verseifungsphänomens noch vielfach auffinden lassen.

Von den drei Stofftypen sind die Ester am besten untersucht und demgemäß ist auch die Theorie der Esterverseifung³ bisher am weitesten gediehen. Jeder neue Standpunkt wird auf dieses vielerörterte Problem auch neues Licht zu werfen vermögen. Es fragt sich, ob dies nicht auch für den von Verkade und im Vorliegenden auch von uns eingenommenen Standpunkt der Analogie der drei Stofftypen mit Äthersauerstoffatom zutrifft.

Wie schon van't Hoff⁴ dargetan hat, besitzt der Ester AOR zwei Stellen im Molekül, an welchen der Angriff der verseifenden Agentien (Wasser, Säure, Base) stattfinden kann:



¹ R. Stoermer und B. Kahlert, Ber. chem. Ges., 34 (1901), 1812.

² L. Bouveault, Bull. Soc. Chim., [3], 19 (1898), 75.

³ Hinweise auf zusammenfassende Darstellungen dieser Theorien finden sich bei H. Johansson und H. Sebelius, Ber. chem. Ges., 52 (1919), 747, Fußnote 3.

⁴ J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie, 2. Aufl., 3. Heft (Braunschweig 1903), p. 139.

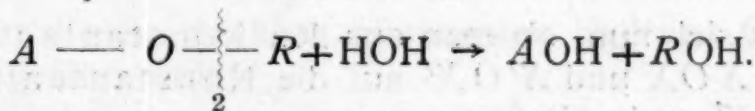
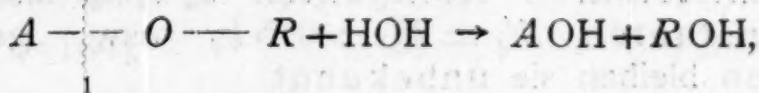
Er vermutet, daß bei der Verseifung durch Alkali der Angriff an der Stelle 2, bei der Verseifung durch Säuren an der Stelle 1 erfolgt, und stützt seine Vermutung auf den damaligen Stand der Untersuchungen, wonach die Geschwindigkeit bei der alkalischen Verseifung in erster Linie von der Natur des Alkyls, bei der sauren von der Natur des Acyls bestimmt werden soll.

Das Material, das van't Hoff vorgelegen ist, ist ganz unzulänglich. Man braucht sich nur die Werte von k_a für die Methylester der Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Oxaminsäure,¹ Oxalsäure, Malonsäure, Sebacinsäure etc. vor Augen zu halten, um sofort zu ersehen, wie ungeheuer groß der Einfluß des Acyls bei der Verseifung mit Basen ist. Damit fällt die Vermutung van't Hoff's in sich zusammen.

Aus der Tatsache, wonach k_a gegenüber k_s bei den Säureanhydriden, die nur die Stelle 1 haben, sehr groß, bei den Äthern, die nur die Stelle 2 aufweisen, verschwindend klein ist, wäre viel eher zu schließen, daß bei der Esterverseifung durch Alkali der Angriff an der Stelle 1, durch Säuren an der Stelle 2 erfolgt. Also gerade das Gegenteil der van't Hoff'schen Hypothese.

Man wird aber richtiger gehen, wenn man sich wieder der Auffassung anschließt, wonach jede mögliche Reaktion auch tatsächlich stattfindet. Dann wird man annehmen müssen, daß bei allen drei Arten der Esterverseifung (alkalische, saure und Wasserverseifung) der Angriff an beiden Stellen 1 und 2 erfolgt, denn die Anhydride, die nur die Stelle 1 haben, gehen de facto, die Äther, die nur die Stelle 2 haben, wenigstens grundsätzlich alle drei Verseifungswege.

Für die Ester — und analog für die »Mischäther« und »Mischanhydride«² — gelten dann Überlegungen, die man allgemein für Stoffe mit zwei reaktionsfähigen Gruppen machen kann und in ähnlicher Weise auch wiederholt gemacht hat. Die Verseifung des Esters AOR erfolgt hiernach nach den zwei Nebenreaktionen oder — weil letztere identisch und nur in bezug auf ihren »Reaktionsmechanismus« verschieden sind — nach den zwei »Quasinebenreaktionen«:³



¹ Die Veröffentlichung einer Untersuchung über die Oxaminsäureesterverseifung erfolgt ungefähr gleichzeitig. (A. S.)

² Diese Bezeichnungsweise erscheint uns nicht nur kürzer, sondern auch sachgemäßer als die übliche: »gemischte Äther« und »gemischte Anhydride«.

³ Ist die Ungleichheit der beiden Hälften des Moleküls nicht wie hier auf die beiden Liganden, sondern auf die Unsymmetrie des Kerns zurückzuführen, ist also der Stoff mit den ungleichen Hälften von der Formel $X-AB-X$, so verlaufen wirkliche Nebenreaktionen mit Folgewirkungen.

Bedeutet x_1 den Umsatz und $k'_a k'_s k'_n$ die drei Konstanten der ersten Reaktion, x_2 , $k''_a k''_s k''_n$ die entsprechenden Größen der zweiten Reaktion, so gilt für die allein meßbare Summengeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(x_1 + x_2)}{dt} = (k'_a + k''_a)[OH'](a - x) + (k'_s + k''_s)[H'](a - x) + (k'_n + k''_n)(a - x), \quad (17)$$

wenn a die Anfangskonzentration des Esters ist.

Ein Vergleich mit Gleichung (11) ergibt für die Konstanten $k_a k_s k_n$ der Verseifung des Esters AOR die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} k_a &= k'_a + k''_a \\ k_s &= k'_s + k''_s \\ k_n &= k'_n + k''_n \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Sind die beiden, an das Äthersauerstoffatom gebundenen, reaktionsfähigen Gruppen identisch, liegt also ein »Reinäther« ROR oder ein »Reinanhidrid« AOA vor, so ist notwendig $k'_a = k''_a$ usw. und demgemäß

$$\begin{aligned} k_a &= 2k'_a = 2k''_a, \\ k_s &= 2k'_s = 2k''_s, \\ k_n &= 2k'_n = 2k''_n. \end{aligned}$$

Es bedeuten dann $0.5 k_a$, $0.5 k_s$, $0.5 k_n$ die Geschwindigkeiten, mit welchen eine bestimmte Gruppe aus dem Reinäther oder dem Reinanhidrid verseift, oder die »Gruppengeschwindigkeiten«. Sie sind natürlich halb so groß wie die Geschwindigkeiten $k_a k_s k_n$, mit welchen die eine oder die andere der identischen Gruppen reagiert.

Bei Reinäthern und Reinanhidriden sind mit den experimentell ermittelbaren Konstanten $k_a k_s k_n$ also auch die Gruppenkonstanten $k'_a = k''_a = 0.5 k_a$ usw. gegeben, bei Mischoxyden bleiben sie unbekannt.

Es fragt sich nun, ob man aus den Konstanten der beiden Reinoxide XOX und $X'OX'$ auf die Konstanten des Mischoxydes XOX' zu schließen vermag.

Dies ist ohneweiters in dem Grenzfalle möglich, daß die reaktionsfähigen Gruppen unbeeinflusst und unabhängig voneinander reagieren. Wenn also das X mit derselben Gruppengeschwindigkeit aus dem XOX wie aus dem XOX' , und das X' mit derselben Gruppengeschwindigkeit aus dem $X'OX'$ wie aus dem XOX' herausverseift, dann ist

$$\left. \begin{aligned} k_a &= 0.5(p_a + q_a), \\ k_s &= 0.5(p_s + q_s), \\ k_w &= 0.5(p_w + q_w), \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

wo die indizierten k die Konstanten des Mischoxydes und p und q die der beiden Reinoxyde bezeichnen.

Die Gleichungen (19) besagen, daß die Geschwindigkeit gleich der Summe der Gruppengeschwindigkeiten oder daß die Geschwindigkeit des Mischoxydes gleich dem arithmetischen Mittel aus den Geschwindigkeiten der beiden Reinoxyde ist.

Prüft man die Gleichungen (19) an der Hand der Messungen, so zeigt sich, daß sie in der Wirklichkeit nicht erfüllt sind. Nehmen wir Äthylacetat als Beispiel, so würden die k die Verseifungskonstanten dieses Esters, die p die Konstanten des Essigsäureanhydrids, die q die Konstanten des Äthyläthers bedeuten. Von den Konstanten der beiden Reinoxyde ist zwar nur die Wasserkonstante des Anhydrids dem Werte nach bekannt, doch weiß man mit Sicherheit, daß q_a gegenüber p_a , und q_w gegenüber p_w , und sehr wahrscheinlich auch q_s gegenüber p_s verschwindend klein ist. Hieraus und aus (19) würde folgen, daß auf allen drei Verseifungswegen das Äthylacetat halb so rasch reagieren sollte als das Acetanhydrid. Nicht nur bloß, daß dies bei weitem nicht zutrifft, auch die wechselseitigen Verhältnisse der drei Verseifungskonstanten sind bei dem Ester ganz andere als bei dem Anhydrid, wie weiter oben gezeigt worden ist.

Nun sind Acetyl und Äthyl zwei fern voneinander abliegende Gruppen und es ist vielleicht von vornherein zu gewärtigen, daß die den Gleichungen (19) zugrundeliegende Bedingung um so besser erfüllt ist, je ähnlicher sich in chemischer Hinsicht die beiden an den Brückensauerstoff gebundenen Gruppen verhalten. Als einen derartigen Fall können wir das von P. E. Verkade¹ gemessene Mischanhydrid der Essigsäure und Propionsäure heranziehen. Für 25° sind die Konstanten der Wasserverseifung der drei Stoffe die folgenden:

Acetyloxyd	Propionyloxyd	Mischanhydrid
0.1641	0.0857	0.1206

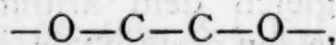
Auch in diesem denkbar günstigsten Falle ist Gleichung (19) nur ganz ungefähr erfüllt:

$$0.5(0.1641 + 0.0857) = 0.1249 \sim 0.1206.$$

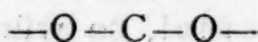
Die beiden an den Brückensauerstoff —O— gebundenen Gruppen reagieren somit nicht unabhängig voneinander, sie beeinflussen sich gegenseitig.

¹ Rec. trav. chim., 35 (1915), 79 und 299.

Das war nach den bei den Estern zweibasischer Säuren und zweisäuriger Alkohole gemachten bisherigen Erfahrungen ziemlich vorauszusehen. Nach diesen Erfahrungen ist die Bedingung der unbeeinflussten Reaktion zweier Gruppen um so besser erfüllt, je länger die Atomkette ist, die die beiden reaktionsfähigen Gruppen miteinander verbindet. Die kürzeste Kette, die in drei Fällen (saure Verseifung der Oxalsäureester, saure und alkalische Verseifung der Äthylenglykolester) noch unbeeinflusste Reaktion der Liganden zeigte, war die Kette



während bereits die Kette (Fall der Kohlensäureester und des Ortho-ameisensäureäthers)



außerordentlich starke gegenseitige Beeinflussung der Liganden ergab. Um so mehr ist letztere für die Kette $-O-$ zu erwarten.

An Stelle der Gleichungen (19) haben daher Gleichungen der Form

$$k = 0.5(pf + qg) \quad (20)$$

zu treten, wo f und g Faktoren sind, die die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen X und X' in XOX' zahlenmäßig zum Ausdruck bringen. Die Faktoren müssen derart beschaffen sein, daß sie sich in dem Maße dem Werte Eins nähern, als X und X' der Identität nahekommen, so daß für $X' = X$ auch $f = g = 1$ wird, in welchem Grenzfalle (20) in (19) übergeht.

An das Aufsuchen entsprechender Funktionen für f und g wird man schreiten können, wenn die drei Konstanten einer größeren Zahl von Reinäthern und Reinanhydriden sowie der entsprechenden Mischoxyde einmal bekannt sein werden. Einstweilen liegt nur ein einziger Fall vor, wo ein Probieren möglich ist: die schon erwähnte Wasserverseifung des Essigsäure-Propionsäureanhydrids. Hier läßt sich (20) in die Form¹ bringen:

$$k_w = 0.5 \left(p_w \sqrt{\frac{\delta_2}{\delta_1}} + q_w \sqrt{\frac{\delta_1}{\delta_2}} \right),$$

wo δ_1 die Dissoziationskonstante der Säure des Reinanhydrids mit der Verseifungskonstante p_w ist und δ_2 die analoge Bedeutung hat.

Setzt man $\delta_1 = 1.82 \times 10^{-5}$ und $\delta_2 = 1.31 \times 10^{-5}$, so wird

$$k_w = 0.5(0.1641 \times 0.8484 + 0.0857 \times 1.1787) = 0.1201,$$

also innerhalb der Fehler identisch mit dem experimentell gefundenen Wert $k_w = 0.1206$.

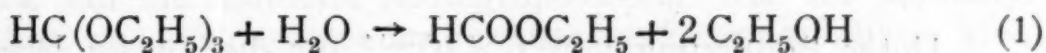
¹ Diese Form steht in naher Beziehung zu den »reduzierten Hydratationskonstanten« von Verkade.

Weil Essigsäure und Propionsäure chemisch sehr nahestehend sind, vermag diese Übereinstimmung vorläufig noch nicht viel zu besagen.

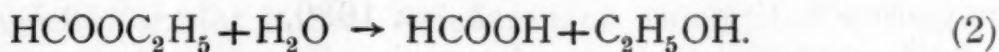
Aufgabe der chemischen Kinetik muß es sein, aus möglichst wenig Naturkonstanten die Geschwindigkeit der Verseifung aller Ester vorauszuberechnen. Hält man sich vor Augen, daß, wie vor kurzem¹ gezeigt werden konnte, neben der chemischen Natur der reagierenden Stoffe auch ihre Konzentration für den Grad der Unabhängigkeit der reagierenden Gruppen maßgebend ist, daß die »Konstanten« der Reaktionsgeschwindigkeit nur über geringe Bereiche annähernd konstant sind, so wird man nicht umhin können, E. Färber² recht zu geben, welcher den Ausspruch getan: »Jede Erklärung, auch die einer chemischen Reaktion, ist eine unendliche Aufgabe.«

Die Verseifung des Ameisensäureäthylesters.

Auf die Hydrolyse des Methenylglycerinäthyläthers zu Ameisensäureester:



folgt die Verseifung des letzteren zu Ameisensäure:



Während die erste Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit nur unter dem katalytischen Einfluß des Wasserstoffions erfolgt und also eine typische Ätherverseifung ist, wird die zweite Reaktion ebensowohl durch Wasserstoffion, wie Hydroxylion katalysiert, gehört also zur Klasse der Esterverseifungen.

Demgemäß gibt es eine saure und eine alkalische Verseifungskonstante der Reaktion (2). Die erstere wurde im vorhergehenden zu

$$k_s = 0.192$$

ermittelt. Die Konstante der alkalischen Verseifung wurde bisher nach zwei elektrochemischen Methoden und rein chemisch mit Hilfe einer Jodid-Jodat-Lösung als Wasserstoffionpuffer gemessen.

In letzterer Lösung verläuft die Reaktion langsamer als erwünscht. In einer Ammoniak-Ammonsallösung ist die Geschwindigkeit bequem meßbar, doch bestehen dieser Methode gegenüber Bedenken, da Nebenreaktionen unter Amidbildung nicht unwahrscheinlich sind. Die noch stärker alkalische Reaktion des Carbonat-

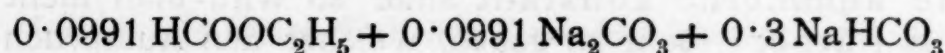
¹ Vgl. A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 339.

² Die Naturwissenschaften, 8 (1920), 322.

Bicarbonatpuffers ermöglicht die Meßbarkeit nur bei großem Bicarbonatzusatz. Unter diesen Verhältnissen sind jene Übelstände in Kauf zu nehmen, auf welche schon ausführlich verwiesen wurde. Trotzdem erschien es mit Rücksicht darauf, daß bessere Methoden zurzeit nicht bekannt sind, angezeigt, die Reaktion auch auf diesem Wege zu messen.

Die Durchführung und Berechnung des Versuches geschah in derselben Weise wie seinerzeit.¹

Versuch 12.



t	$a-x$	k
0	0.0592	—
6	0.0506	0.17
21	0.0362	0.19
46	0.0262	0.16
215	0.0080	0.19
		Mittel... 0.18

Unter Benutzung von 6×10^{-11} für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure berechnet sich für $[\text{OH}'] = 1$:

$$k_a = 1080,$$

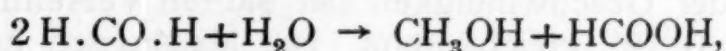
ein Wert, der mit dem in der Jodid-Jodatlösung gefundenen genügend übereinstimmt, wenn man bedenkt, daß die Aziditäten, bei welchen hier und dort gearbeitet wurde, um drei Zehnerpotenzen auseinanderliegen.

Der hohe Wert von k_a entspricht der Stärke der Ameisensäure. Die Anschauung, daß ein Ester in der Regel um so rascher verseift, je stärker seine Carbonsäure ist, ist wiederholt geäußert worden und im großen ganzen durch die Erfahrung so ziemlich bestätigt. Auffallend hingegen ist der hohe Wert k_s der sauren Verseifung. Die Ameisensäureester verseifen sauer 20- bis 30 mal rascher als die Essigsäureester und Homologen. Mit der Säurestärke kann das große k_s kaum in Zusammenhang gebracht werden, denn die Ester viel stärkerer Säuren als Ameisensäure verseifen sauer langsamer als die Ameisensäureester. Der hohe Wert von k_s scheint vielmehr in der chemischen Natur der Ameisensäure begründet zu sein.

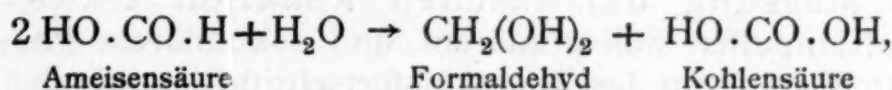
In der Tat ist die Ameisensäure sowohl ihrem Verhalten wie ihrer Formel nach ebensowohl Carbonsäure (Wasserstoffcarbonsäure) wie Aldehyd (Oxyformaldehyd). Für die Aldehydnatur der Ameisensäure spricht ihre leichte Oxydierbarkeit, die ganz im

¹ A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

Gegensatz steht zur Schwierigkeit, mit welcher Essigsäure zu oxydieren ist, ferner der Umstand, daß sie, ähnlich dem Formaldehyd und gewissen Aldehyden überhaupt:



die Cannizzaro'sche Reaktion zu geben vermag:



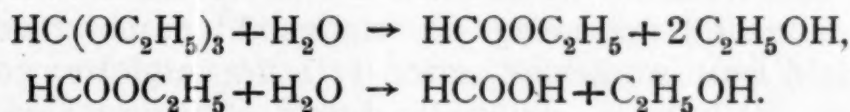
namentlich, wenn einzelne ihrer Salze rasch erhitzt werden, sowie schließlich der weitere Umstand, daß sie sich nach M. Prud'homme¹ auch ihren thermochemischen Daten nach wie ein Gemisch aus Carbonsäure und Aldehydalkohol verhält.

Man wird daher kaum fehlgehen, wenn man die rasche alkalische Verseifung des Äthylformiats auf seine Esternatur (Ameisensäureester), die rasche saure Verseifung auf seine Äthernatur (Äthoxyformaldehyd) zurückführt. Wie im vorstehenden gezeigt wurde, ist die rasche saure Verseifung für die reaktionsfähigen Äther charakteristisch. Als Äther eines sekundären Alkohols und im Hinblick auf die ähnliche Atomgruppierung wie im Methenylglycerinäther, mit welchem er im genetischen Zusammenhang steht, ist die rasche saure Verseifung des Äthoxyformaldehyds nicht verwunderlich.

In dem Äthylformiat haben wir demnach einen Stoff vorliegen, der den Übergang von den Estern zu den reaktionsfähigen Äthern vermittelt, ähnlich wie die Phenoläther den Übergang von den Äthern zu den reaktionsträgen Estern bilden.

Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoameisensäureäthyläthers gemessen. Sie verläuft über Ameisensäureester als faßbare Zwischenstufe:



Die zweite Reaktion ist eine gewöhnliche Esterverseifung. Ihre schon bekannten Konstanten der sauren und alkalischen Verseifung wurden neuerlich gemessen. Für 25° wurde $k_s = 0.192$ und $k_a = 1080$ gefunden.

Was die erste Reaktion anbelangt, so wurde festgestellt, daß sie in alkalischer Lösung unmeßbar langsam vor sich geht. Hieraus folgt, daß das Äthylorthoformiat weder durch Wasser allein noch unter dem Einfluß von Hydroxylion merklich hydrolysiert.

¹ Journ. de chim. physique, 16 (1918), 438.

Hingegen verläuft die Reaktion in stark saurer Lösung unmeßbar rasch. Die Bildung von Ameisensäure aus dem Orthoäther in mineralsaurer Lösung muß daher mit einer Geschwindigkeit erfolgen, die der Geschwindigkeit der sauren Verseifung des Äthylformiats $k_s = 0.192$ gleichkommt. Die Messungen haben dies bestätigt.

Zur Messung der raschen Reaktion erwies sich ein Wasserstoffionpuffer aus primärem und sekundärem Phosphat geeignet. Zur Ermittlung des Reaktionsfortschrittes wurde der gebildete Ameisensäureester durch Analyse bestimmt. Letzterer reagiert bei der Azidität des Phosphatpuffers und während der Dauer der Versuche zu einem nur sehr geringen Ausmaß. Damit war der Vorgang der Hydrolyse des Orthoäthers zu Ameisenester isoliert und gleichzeitig sein Verlauf in einem Medium konstanter Azidität erreicht. Die Messungen ergaben eine Reaktion erster Ordnung und die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Wasserstoffionkonzentration. Die auf $[H^+] = 1$ bezogene Geschwindigkeitskonstante hat den im Vergleich mit anderen sauren Verseifungen ungewöhnlich hohen Wert $k = 70000$.

Im Anschluß an diese Experimentalergebnisse und im Zusammenhang mit hierhergehörigen Darlegungen von P. E. Verkade wurde die Verseifung der drei Stofftypen ROR' , AOR , AOA' , wo R Alkyle, A Acyle bedeuten, theoretisch besprochen und die Zugehörigkeit des Äthylorthoformiats zum Äthertypus aufgezeigt.

Über die Verseifung der Oxamidsäureester

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Grete Muhry

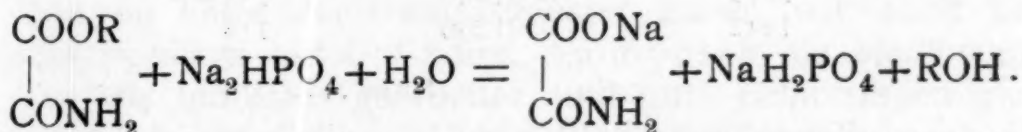
Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1921)

Weil die Stärke einer Carbonsäure und die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester einigermassen symbat gehen, war zu erwarten, daß die Oxamidsäureester rasch alkalisch verseifen. Wir geben im folgenden die Messungen wieder, die diese Erwartung bestätigen.

Die Meßmethoden waren dieselben, wie sie beim Oxalsäureester¹ gehandhabt wurden.

Die alkalische Verseifung wurde mit sekundärem Natriumphosphat durchgeführt. Sie verläuft im Sinne der Gleichung



Der Reaktionsfortschritt wurde durch Titration des noch vorhandenen sekundären Phosphats zu primärem Phosphat ermittelt. Die Titration erfolgte mit 0.1-norm. Salzsäure und Methylorange gegen die entsprechende Standardfärbung. Bezüglich der übrigen Versuchsanordnung und der Berechnung der Meßergebnisse sei auf frühere Untersuchungen verwiesen.² Die Temperatur, bei welcher die Verseifung gemessen wurde, ist wieder 25°, die gewählten Einheiten sind Litermole und die Minute.

Die Oxamidsäureester wurden aus den entsprechenden Oxalsäureestern im wesentlichen nach den Angaben von A. Weddige³

¹ Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 29, und 39 (1918), 765.

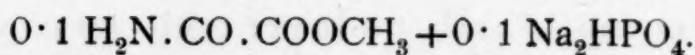
² Vgl. z. B. Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

³ Journ. prakt. Chemie [2], 10 (1874), 193, und 12 (1875), 434.

bereitet. Die hergestellten Ester (Methyl- und Äthylester) schmolzen bei 123, beziehungsweise 113°.

Alkalische Verseifungen.

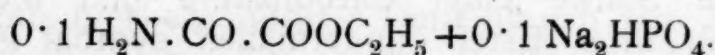
1. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 k$
—	0.08670	—
9	0.07902	2.2
30	0.06570	2.4
40	0.05690	2.3
100	0.04472	2.4
142	0.03576	2.4
205	0.02852	2.4
1046	0.01452	2.6
1488	0.00920	2.3

Mittel 2.4

2. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 k$
—	0.08984	—
17	0.08210	1.0
43	0.07096	1.0
83	0.06052	1.0
127	0.05090	1.1
306	0.03916	1.1
888	0.02530	1.1
1572	0.01660	1.1
1442	0.01206	1.3

Mittel 1.1

Die Wiederholung des letzten Versuches ergab das gleiche Bild und denselben Mittelwert für die Konstante, beweist also die gute Reproduzierbarkeit.

Nach den beiden Versuchen verseift der Methyl ester der Oxamidsäure rund doppelt so rasch als der Äthylester.

Bezieht man die Konstante auf $[\text{OH}'] = 1$ unter Benutzung von 10^{-14} für das Ionenprodukt des Wassers und 2×10^{-7} für die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, so ergibt sich für die Konstante k_a der alkalischen Verseifung des Oxamidsäuremethylesters

$$k_a = 48000$$

und für die des Oxamidsäureäthylesters

$$k_a = 22000.$$

Saure Verseifungen.

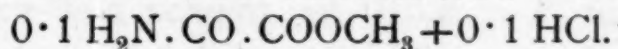
Die Messungen dieser Reaktion stoßen auf die Schwierigkeiten, welche immer vorliegen, wenn Säuren bei Gegenwart eines rasch alkalisch verseifenden Esters titriert werden sollen: die lokale alkalische Verseifung des Esters an der Einflußstelle der Maßlösung und die infolge der Verseifung nicht oder nur einige Augenblicke anhaltende Titrationsendfärbung. Letztere erfordert die Anwendung von Indikatoren, deren beide Färbungen sehr kontrastreich sind, im Spektrum weit auseinander liegen (Alizarin), oder einfärbige oder fast einfärbige Indikatoren (Phenolphthalein, Methylrot) und die dank ihres auffälligen Umschlages den Endpunkt mit einiger Sicherheit selbst dann erkennen lassen, wenn er auch nur durch wenige Augenblicke anhaltend ist. Der Endpunkt der Titration bietet die Erscheinung eines optischen Signales, weshalb wir die entsprechenden Indikatoren der Kürze halber künftighin als »Signalindikatoren« bezeichnen wollen.

Ferner ist es häufig notwendig, mit einem möglichst nach der sauren Seite der Wasserstoffionskala gelegenen Titrierexponenten zu arbeiten, also Indikatoren zu verwenden, die in diesem Gebiete ihren Umschlag aufweisen (Methylrot, Alizarin) und zur Vermeidung lokaler Verseifung schwache Basen als Maßlösungen zu benutzen. Alsdann ist die Titration nur gut durchführbar, wenn die zu titrierenden Säuren entsprechend stark sind. Glücklicherweise leiten sich nun gerade die rasch alkalisch verseifenden Ester von Säuren her, die wie Ameisensäure, Oxalsäure, Oxamidsäure, zu den stärksten Carbonsäuren zählen. Die Möglichkeit der Messung der sauren Verseifung ist daher in der Regel gewährleistet.

Wie im Falle der Oxalsäureester haben wir auch bei den Oxamidsäureestern mit 0·1-norm. Ammoniak als Maßlösung und Alizarin als Indikator gearbeitet und gute Erfahrungen gemacht. Der Umschlag von Grüngelb über Blaßbräunlichgelb nach Lila ist derart auffallend, daß der Endpunkt der Titration auch bei kurzer Anhaltung nicht zu übersehen ist.

In den folgenden Messungen bedeutet T den Titer in Literäquivalenten.

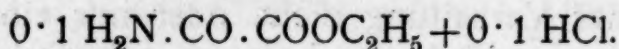
3. Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$a - x$	$10^4 k$
—	0·10000	0·10000	—
1194	0·12040	0·07960	1·91
1567	0·14292	0·05708	2·12
2838	0·16756	0·03244	1·99
4327	0·18712	0·01288	2·13
4707	0·19324	0·00676	(1·37)
28361	0·19880	0·00119	(0·63)

Der Ablauf der Reaktion ist ein sehr weitgehender und daher sind die letzten Konstantenwerte infolge Gegenwirkung abfallend. Sie wurden bei der Mittelwertsberechnung fortgelassen. Als Generalmittel dieses und eines Parallelversuches wurde $10^4 k = 2.0$ gefunden.

4. Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$a - x$	$10^4 k$
—	0.10528	0.09472	—
990	0.11816	0.08184	1.48
1420	0.13364	0.06636	1.48
1853	0.15036	0.04964	1.56
4011	0.17104	0.02896	1.44

Bezieht man die Konstante k_s der sauren Verseifung auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure, so ergibt sich für den Oxamidsäuremethylester

$$k_s = 0.0020$$

und für den Oxamidsäureäthylester

$$k_s = 0.0015.$$

Der Methylester verseift sauer sonach $\frac{4}{3}$ -mal rascher als der Äthylester. Bei der Oxalsäure ist das Verhältnis der beiden Alkyle 1.8, also merklich größer, ebenso wie auch die Werte von k_s nicht unwesentlich größer sind.

Im Anschluß an diese Messungen und an die der Oxalsäureesterverseifung möge die für die symmetrischen Diester wichtige Frage, inwieweit die Reaktionsfähigkeit der einen Gruppe durch Veränderung in der anderen Gruppe beeinflusst wird, erörtert werden. Unter »Reaktionsfähigkeit« sei sowohl die statische, also die entsprechenden Gruppen Gleichgewichtskonstanten, als auch die kinetische, also die adäquaten Gruppengeschwindigkeitskonstanten, gemeint. Die Gruppenreaktionsfähigkeit kann eine unabhängige, von der Veränderung in der anderen Gruppe unbeeinflusste, oder eine abhängige sein.

Einzelne der bisherigen Erfahrungen lassen den folgenden Satz als eine häufig zutreffende und annähernd stimmende Regel erkennen:

Veränderungen in der einen Gruppe, die die Reaktionsfähigkeit der anderen in bezug auf eine Reaktionsart nicht beeinflussen, sind auch bezüglich der anderen möglichen Reaktionsarten ohne Einfluß.

Als Arten von Reaktionen kommen die elektrolytische Dissoziation, das Estergleichgewicht, die saure Veresterung und Verseifung und die alkalische Verseifung als experimentell feststellbar

in Betracht. Andererseits bedingt Beeinflussung bezüglich einer Reaktionsart auch Beeinflussung bezüglich der übrigen.

Ein konkretes Beispiel wird das, was gemeint ist, klarer machen. Es sei $HAAH$ eine symmetrische zweibasische Säure, in welcher die Tendenz des einen Wasserstoffatoms zur Abdissoziation dieselbe ist wie die des Wasserstoffatoms in den Derivaten $XAAH$, $X'AAH$ usw. Damit ist gesagt, daß die Ionisationstendenz dieses H-Atoms eine unabhängige, von der Substitution des anderen H-Atoms durch X , X' usw. unbeeinflusste ist. Alsdann ist zu erwarten, daß das eine H-Atom in $HAAH$ und die H-Atome in $XAAH$, $X'AAH$ usw. mit demselben Alkohol gleich rasch und mit derselben Tendenz verestern und die Ester $HAAR$, $XAAR$, $X'AAR$ usw. gleich rasch verseifen. Sind hingegen die Ionisationskonstanten verschieden, von der Veränderung in der Molekel also abhängig, so sind auch die entsprechenden Veresterungs-, beziehungsweise Verseifungsgeschwindigkeiten untereinander verschieden.

Selbstredend ist auch der umgekehrte Schluß erlaubt; z. B.: Verseift das R der Ester $HAAR$, $XAAR$, $X'AAR$ usw. mit derselben (verschiedener) Geschwindigkeit, so ist auch die Veresterungsgeschwindigkeit sowie die Veresterungstendenz und Ionisationstendenz der Wasserstoffatome in $HAAH$, $XAAH$, $X'AAH$ dieselbe (verschieden). Wahrscheinlich ist dieser Schluß noch besser zulässig als der andere.

Zu sagen ist noch, wie man aus den experimentell ermittelbaren Geschwindigkeits-, beziehungsweise Gleichgewichtskonstanten auf die Gruppenkonstanten schließt.

Als Beispiel für die Ermittlung kinetischer Gruppenkonstanten wählen wir die Verseifung des Esters $RAAR$. Die Messung ergibt die Konstanten der Stufenfolge k_1 und k_2 . Die Gruppengeschwindigkeit, mit welcher R aus dem Neutralester verseift, ist dann $0.5 k_1$, die, mit welcher R aus der Estersäure verseift, k_2 .

Ist die Reaktion der Gruppenverseifung eine unabhängige, so ist $0.5 k_1 = k_2$ und das Konstantenverhältnis $k_1:k_2 = 2:1$. Ist sie eine abhängige, so ist $0.5 k_1 \sim k_2$ und $k_1:k_2 \sim 2$.

Alsdann sind zwei Unterfälle zu unterscheiden.

1. Die Geschwindigkeit der Verseifung des einen R nimmt ab, wenn das andere bereits reagiert hat. In diesem Falle, der die Regel zu sein scheint, ist $0.5 k_1 > k_2$ und $k_1:k_2 > 2$.

2. Die Geschwindigkeit der Verseifung des R gewinnt, indem ein R reagiert hat. Alsdann ist $0.5 k_1 < k_2$ und $k_1:k_2 < 2$. Diese Relation scheint nach bisherigen Versuchen bei den Äthern und Estern der Geminalglykole allgemein verwirklicht zu sein.¹ Es

¹ Vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit über die Verseifung des Orthoameisensäureäthers von A. Skrabal und O. Ringer.

wurde aber bereits darauf verwiesen, daß hier die rasche Reaktion der zweiten Stufe wahrscheinlich anderer Art ist als die meßbare langsame der ersten.¹ In der Tat haben an den Acetalen der Aldehyde angestellte Versuche² inzwischen ergeben, daß die erste Stufe der Acetalverseifung eine saure, beziehungsweise alkalische Verseifung, die zweite Stufe hingegen entweder eine reine Wasserverseifung oder eine intramolekulare Reaktion ist.

Bei Stufenfolgen vergleichbarer Reaktionen ist also in der Regel $0.5k_1 \geq k_2$, wobei das obere Zeichen für den allgemeinen Fall abhängiger, das untere für den Grenzfall unabhängiger Reaktion gilt.

Als Beispiel für die Ermittlung statischer Gruppenkonstanten wählen wir die vielbesprochene elektrolytische Dissoziation einer zweibasischen Säure,³ indem wir, im wesentlichen den Darlegungen von E. Q. Adams⁴ folgend, die symmetrische Säure als Grenzfall der unsymmetrischen darstellen.

Die Formel der Säure sei $HABH$. Entsprechend der Existenz zweier isomerer primärer Anionen haben wir vier Dissoziationskonstante

$$k'_1 k''_1 k'_2 k''_2,$$

wo die Indexe die Dissoziationsstufe, der einfache Strich die Abdissoziation des H von der Stelle A , der Doppelstrich die von der Stelle B bedeuten.

Die vier Konstanten sind voneinander nicht unabhängig, sondern durch die Beziehung verknüpft:

$$k'_1 k''_2 = k''_1 k'_2. \quad (1)$$

Die experimentell ermittelbaren Konstanten k_1 und k_2 enthalten in ihrem Massenwirkungsbruch an Stelle eines primären Anions das »Aggregat« aus der Summe der beiden isomeren primären Anionen. Man kann k_1 und k_2 als die scheinbaren oder »apparenten« Dissoziationskonstanten bezeichnen. Grundsätzlich sind alle Dissoziationskonstanten apparent, denn sie enthalten an Stelle des Ions die Summe aus dem Ion und allen seinen Hydraten, an Stelle der undissoziierten Säure das Anhydrid und alle seine Hydrate usw.

R. Wegscheider⁵ hat gezeigt, wie man aus k_1 und k_2 und den Dissoziationskonstanten k_a und k_b der beiden Estersäuren k'_1 und k''_1 und hieraus und nach (1) auch k'_2 und k''_2 ermitteln kann.

¹ Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 305.

² Von A. Schiffrer. Sie werden demnächst veröffentlicht werden.

³ Siehe R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie 23 (1902), 287, 317, 599.

⁴ Journ. Americ. Chem. Soc., 38 (1916), 1503.

⁵ Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 153. Über die Bezeichnung der isomeren Estersäuren siehe denselben Autor, Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 141, und Ber. chem. Ges., 35 (1902), 4329.

Die Diskussion des Zusammenhanges zwischen k_1 und k_2 und den Konstanten $k'_1 k''_1 k'_2 k''_2$ läßt vier Fälle erkennen:

1. Der allgemeinste Fall ist der einer unsymmetrischen Säure und abhängiger Dissoziation. Hier ist:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k'_1 + k''_1 \\ k_2 &= \frac{k'_2 k''_2}{k'_2 + k''_2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Aus diesem allgemeinen Fall ergeben sich die folgenden speziellen.

2. Die Säure ist unsymmetrisch, die Ionisation eine unabhängige. Dann ist $k'_2 = k'_1$ und $k''_2 = k''_1$ und demgemäß:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k'_1 + k''_1 \\ k_2 &= \frac{k'_1 k''_1}{k'_1 + k''_1} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

3. Die Säure ist eine symmetrische ($B = A$) und die Ionisation eine abhängige. Dann ist $k''_1 = k'_1$ und $k''_2 = k'_2$ und daher:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= 2 k'_1 \\ k_2 &= 0.5 k'_2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

4. Ist endlich die Säure symmetrisch und die Ionisation eine unabhängige, so ist $k''_2 = k'_2 = k''_1 = k'_1$ und demgemäß:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= 2 k'_1 \\ k_2 &= 0.5 k'_1 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Alsdann ist $k_1/k_2 = 4$.

Ebenso wie das Verhältnis der kinetischen Konstanten $k_1/k_2 = 2$, ist auch das Verhältnis der statischen Konstanten $k'_1/k'_2 = 4$ ein ausgezeichnetes. Das kinetische Konstantenverhältnis 2 ist zu beobachten, wenn die reaktionsfähigen Gruppen gleiche und unabhängige Geschwindigkeit haben, das statische 4, wenn die Wasserstoffatome gleiche und unabhängige Ionisationstendenz aufweisen.

Bei ungleicher oder abhängiger Ionisationstendenz ist $k_1/k_2 \sim 4$.

Nimmt die Tendenz dadurch, daß schon ein H-Atom ionisiert ist, ab, so ist $k_1/k_2 > 4$, nimmt sie zu, so ist $k_1/k_2 < 4$.

Das Tatsachenmaterial spricht, worauf E. Chandler¹ verwiesen hat, dafür, daß das k_1/k_2 der zweibasischen Säuren nur selten kleiner, in der Regel sehr viel größer als 4 ist. Hieraus folgt, daß ebenso wie die kinetische, auch die statische Reaktionstendenz mit stattgehabter Teilreaktion abnimmt.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 30 (1908), 694.

Die gleichen Überlegungen, die sich bezüglich des Ionisationsgleichgewichtes mehrwertiger Säuren und Basen machen lassen, gelten auch für das Estergleichgewicht mehrwertiger Säuren und mehrwertiger Alkohole.

Das Ionengleichgewicht einer zweiwertigen Säure:

$$\frac{[\text{Prim. Anion}]^2}{[\text{Undiss. Säure}][\text{Sek. Anion}]} = \frac{k_1}{k_2} \geq 4$$

entspricht im Falle der Veresterung dem Quotienten der Konstanten k_1 und k_2 der ersten und zweiten Veresterungsstufe oder dem »Estersäuregleichgewicht«:

$$\frac{[\text{Estersäure}]^2}{[\text{Neutralester}][\text{Säure}]} = \frac{k_1}{k_2} \geq 4,$$

beziehungsweise dem analogen »Esteralkoholgleichgewicht«. Der Grenzwert der Konstanten des Estersäuregleichgewichtes beziehungsweise Esteralkoholgleichgewichtes ist abermals der ausgezeichnete Wert 4. Er ist gegeben, wenn die Wasserstoffatome der zweibasischen Säure oder die Hydroxylgruppen des zweiwertigen Alkohols gleiche und unabhängige Veresterungstendenz haben. Alsdann hat das Verhältnis der kinetischen Konstanten der stufenweisen Verseifung und stufenweisen Veresterung ebenfalls den ausgezeichneten Wert $k_1:k_2 = 2:1$. Zwischen dem Wert der Konstanten des Estersäuregleichgewichtes (Esteralkoholgleichgewichtes) und den Konstantenverhältnissen der stufenweisen Verseifung und Veresterung besteht eine sehr einfache Relation.¹

Fassen wir nunmehr zusammen, was wir über die Reaktionsfähigkeit der Gruppen eines symmetrischen Gebildes auf Grund der experimentellen Daten auszusagen vermögen, so gilt folgendes:

1. Sind k_1 und k_2 die kinetischen Konstanten einer Stufenfolge (Verseifung, Veresterung), so ist die Reaktionsfähigkeit der Gruppe in der ersten Stufe $0.5 k_1$ und in der zweiten k_2 .
2. Sind k_1 und k_2 die statischen Konstanten eines Stufen-gleichgewichtes (Ionisationsgleichgewicht, Veresterungsgleichgewicht), so ist die Reaktionsfähigkeit der Gruppe [Gleichungen (4)] in der ersten Stufe $0.5 k_1$ und in der zweiten $2 k_2$.

Schließlich benötigen wir noch die Ionisationskonstanten der Estersäure.² Bezeichnen k_a und k_b die Dissoziationskonstanten der beiden Estersäuren einer unsymmetrischen zweibasischen Säure, so lehrt die Erfahrung, daß regelmäßig

$$k_a + k_b \leq k_1. \quad (6)$$

¹ Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 697.

² Vgl. R. Wegscheider, l. c., und E. Q. Adams, l. c.

Das untere Zeichen entspricht dem Grenzfall der unabhängigen, das obere dem allgemeinen Falle abhängiger Ionisation. Daß bei abhängiger Ionisation die Summe $k_a + k_b$ nicht größer, sondern kleiner ist als $k_1 = k'_1 + k''_1$, spricht abermals dafür, daß die Reaktionstendenz einer Gruppe ganz allgemein um so größer, je größer die Zahl der übrigen, im Molekül noch vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen ist.

Unsere drei Beziehungen:

$$k_1/k_2 \geq 2 \quad (\text{stufenweise Verseifung und Veresterung}),$$

$$k_1/k_2 \geq 4 \quad (\text{Ionisations- und Veresterungsgleichgewicht}),$$

$$k_1 \geq k_a + k_b \quad (\text{Ionisationskonstanten der Estersäuren})$$

sind somit auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

Ist die Säure symmetrisch, so werden die beiden Estersäuren identisch, demgemäß $k_a = k_b = k_e$ und

$$k_e \leq 0.5 k_1. \quad (7)$$

Sehr häufig ist $k_e = 0.5 k_1$ mit guter Annäherung erfüllt, woraus sich ergibt, daß die Ionisationstendenz des einen Wasserstoffatoms nur unwesentlich dadurch verringert wird, daß das andere verestert ist, zum Unterschied von dem ganz eminenten Einfluß, den die Ionisation des anderen Wasserstoffatoms ausübt. Wir werden demselben Zusammenhang, den wir hier bezüglich der Ionisationstendenz beobachten, auch bei der Verseifungsgeschwindigkeit begegnen.

Die folgende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen den Gruppenkonstanten der Ionisation und der alkalischen und sauren Verseifungsgeschwindigkeit der Methyl- und Äthylester.

Von experimentellen Daten wurden benutzt:

1. Für die beiden Dissoziationskonstanten der Oxalsäure die vor kurzem von C. Drucker¹ ermittelten Werte 5.7×10^{-2} , beziehungsweise 6.9×10^{-5} .

2. Für die Dissoziationskonstante der Oxamidsäure der von W. Ostwald² gemessene Wert 8×10^{-3} . Die Konstante ist eine apparente. Weil die Oxamidsäure³ in zwei tautomeren Formen aufzutreten vermag, ein Ampholyt ist und überdies als Aminbase nur teilweise hydratisiert ist, ist hier der Zusammenhang zwischen der scheinbaren und den wahren Dissoziationskonstanten ein besonders verwickelter. Nach dem weiter oben Gesagten

¹ Zeitschr. physik. Chem., 96 (1920), 381.

² Zeitschr. physik. Chem., 3 (1889), 286. Über die Dissoziation der Oxamidsäure siehe auch R. Wegscheider, *ibid.*, 69 (1909), 603.

³ Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren siehe R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 26 (1905), 1265.

kann aber darüber kaum ein Zweifel bestehen, daß, wie in vielen anderen Fällen, auch im vorliegenden die scheinbare und nicht die wahre Säurestärke maßgebend ist.¹

3. Für die Verseifungskonstanten der Oxalsäureester die folgenden an unserem Institut ermittelten Werte:

	Methylester	Äthylester
Alkalische Verseifung I. Stufe...	1700000	530000
» » II. » ...	90	36
Saure Verseifung I. Stufe.....	0·0192	0·0106
» » II. »	0·0096	0·0053

4. Für die Verseifungskonstanten der Oxamidsäureester die Werte dieser Arbeit.

In der Tabelle befinden sich unter k die Gruppenkonstanten der elektrolytischen Dissoziation der linksstehenden Säuren, unter k_a und k_s die Gruppengeschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus den Estern dieser Säuren alkalisch, beziehungsweise sauer herausverseift. Die nichtgeklammerten Zahlen sind Meßergebnisse, die eingeklammerten folgen allein aus unserer Theorie, sind also noch nicht experimentell verifiziert.

Die Konstanten k der Methyl- und Äthylestersäure der Oxalsäure sind nicht bekannt. Aus der Tatsache, daß die Alkyle aus dem Neutralester und der (undissoziierten) Estersäure mit gleicher Geschwindigkeit, also unabhängig sauer verseifen (Konstantenverhältnis der sauren Verseifung 2:1) dürfen wir schließen, daß die Wasserstoffatome der Oxalsäure und der beiden Estersäuren unabhängig dissoziieren. Die Beziehung

$$k_e = 0.5 k_1 = 0.028$$

[Gleichung (7)] ist nach dem weiter oben Gesagten jedenfalls annähernd richtig.

Aus der Gleichheit von k der Säuren I, II, III wollen wir — wie aus der Tabelle zu ersehen — schließen, daß auch das Alkyl der Ester dieser drei Säuren gleich rasch verseift.

Alsdann bedeuten die Konstanten k_a in III 2, beziehungsweise III 6 die Geschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus der undissoziierten Estersäure alkalisch verseift. Diese Geschwindigkeiten sind der Messung schwer zugänglich, weil in dem Wasserstoffionbereich, wo das Alkyl der Estersäure alkalisch verseift, letztere so gut wie vollkommen dissoziiert ist.

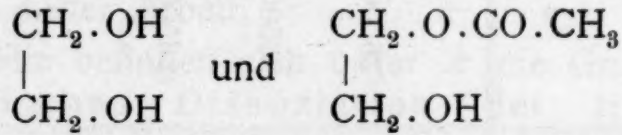
¹ Gelegentlich der Untersuchung der Kohlensäureesterverseifung, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 305, besonders 316, wäre es daher sachgemäßer gewesen, nicht die wahre, sondern die scheinbare Säurestärke heranzuziehen.

Säure	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	k	Methylester				Äthylester			
		k _a	10 ⁻⁵ $\frac{k_a}{k}$	k _s	$\frac{k_s}{k}$	k _a	10 ⁻⁵ $\frac{k_a}{k}$	k _s	$\frac{k_s}{k}$
I CH ₃ O.CO.COOH	(0.028)	850000	300	0.0096	0.34	(265000)	95	(0.0053)	0.19
II C ₂ H ₅ O.CO.COOH	(0.028)	(850000)	300	(0.0096)	0.34	265000	95	0.0053	0.19
III HO.CO.COOH	0.028	(850000)	300	0.0096	0.34	(265000)	95	0.0053	0.19
IV 'O.CO.COOH	0.00014	90	6.5			36	2.6		
V H ₂ N.CO.COOH	0.008	48000	60	0.0020	0.25	22000	27.5	0.0015	0.19

Um die Forderung unserer Theorie experimentell zu überprüfen, wird man eine zweibasische Säure heranziehen müssen, die derart schwach ist, daß ihre Estersäure im Gebiete der alkalischen Verseifung undissoziiert ist.

Eine solche schwache zweibasische »Säure« ist das Äthylenglykol. In der Tat erfolgt die alkalische Verseifung des Acetyls aus dem Äthylendiacetat und dem undissoziierten Monacetat des Äthylenglykols mit derselben Gruppengeschwindigkeit, denn das Konstantenverhältnis der alkalischen Verseifung des Äthylendiacetats ist bekanntlich 2:1.

Man könnte dieser Beweisführung entgegenhalten: Das ist richtig, aber die andere Forderung der Theorie, die Gleichheit von k trifft nun nicht mehr zu, denn die »Säuren«



haben sicher ein verschiedenes k , so daß aus der Ungleichheit von k vielmehr auf verschiedene k_a der Esterverseifung zu schließen wäre.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Vor einiger Zeit hat P. E. Verkade¹ gezeigt, daß, abgesehen von den spezifischen Eigenschaften der Carbonsäuren, die durch die Carbonylgruppe bedingt sind, zwischen den Carbonsäuren einerseits, den Alkoholen andererseits weitgehende Übereinstimmung und graduelle Unterschiede bestehen. Damit im Zusammenhang steht die weitere Tatsache, daß auch bezüglich des Verseifungsphänomens zwischen den drei Stofftypen mit Äthersauerstoffatom ROR' , ROA , $A'OA$, wo R ein Alkyl, A ein Acyl bedeutet, Analogien und Übergänge festzustellen sind.²

Was die Verseifung der Ester ROA anlangt, ist es als ein Ergebnis der zahlreichen Messungen anzusehen, daß zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester und der Stärke der ihnen zugrundeliegenden Säure sicher ein Zusammenhang besteht. Ebenso sicher ist aber auch, daß die Verseifungsgeschwindigkeit nicht nur allein von der Stärke der Säure abhängig ist. Sie spielt zwar eine bedeutende, aber immerhin nur eine mitbestimmende Rolle. Aus der Analogie zwischen Alkohol und Carbonsäure müssen wir vielmehr schließen, daß neben anderen Momenten auch die Säurestärke von ROH von Einfluß ist. Weil aber AOH sehr viel stärker sauer ist als ROH , dominiert der Einfluß von AOH . Es ist dies die bekannte Verseifungsregel, wonach die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester vor allem von der Natur der Carbonsäure und nur unwesentlich von der des Alkohols abhängig ist.

¹ Chem. Weckbl., 11 (1914), 754.

² Vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit über den Orthoameisensäureäther.

Gegenüber der Dissoziationskonstante der Essigsäure ist sowohl die Gruppenionisationskonstante des Glykols als auch die Affinitätskonstante des Glykolmonacetats sehr klein, so daß allein die Säurestärke der Essigsäure maßgebend ist, die natürlich in beiden Acetaten dieselbe ist. Was bewiesen werden sollte und bewiesen erscheint, ist die Unabhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit der Acetylgruppe.

Gleichgültig, ob ein Ester einer zweibasischen Säure oder der eines zweisäurigen Alkohols vorliegt, werden wir auf Grund der Theorie sagen können: Wenn die beiden Gruppen eines Diesters unabhängig sauer verseifen, so ist in dem Wasserstoffionbereich, wo der Halbester undissoziiert ist, auch die alkalische Verseifung der beiden Gruppen eine unabhängige.

In den Feldern II 4, beziehungsweise I 8 befinden sich die Gruppengeschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus dem Methyläthyloxalat in einer Nebenreaktion sauer verseifen.

Die Verseifung von Mischestern ist unseres Wissens bisher nicht untersucht worden. Wie der eine von uns dargelegt hat,¹ führt die reversible Verseifung eines Mischesters zur Einstellung dreier Gleichgewichte, der zwei »Halbestergleichgewichte« (Estersäuregleichgewichte, beziehungsweise Esteralkoholgleichgewichte) und des »Mischestergleichgewichtes«. Ferner wurde darauf verwiesen, daß zwischen den Konstanten der drei Gleichgewichte und den Verhältnissen der kinetischen Konstanten der Stufenreaktionen Beziehungen bestehen müssen. Wir haben nunmehr die Simultangleichgewichte durchgerechnet und gefunden, daß die dynamische Auffassung des Estergleichgewichtes bezüglich der kinetischen Konstantenverhältnisse zu notwendigen, aber nicht zureichenden Bedingungen führt. Die Frage, mit welcher Geschwindigkeit eine Gruppe aus dem Mischester verseift, war daher nur durch das Experiment zu beantworten.

Die Messung der Mischesterverseifung stößt auf große Schwierigkeiten. Nach Einschätzung derselben entschlossen wir uns für das Äthylenformiatacetat.

Die beiden Gruppen (Formyl, beziehungsweise Acetyl) verseifen hier aus den »Reinestern« und den undissoziierten Halbestern (Esteralkoholen) mit derselben Gruppengeschwindigkeit. Der Fall liegt hier also genau so wie bei den Oxalsäureestern. Wir haben daher auf Grund der Theorie zu erwarten gehabt, daß bei der sauren Verseifung des Äthylenformiatacetats das Formyl mit derselben Gruppengeschwindigkeit weggeht wie aus dem Glykoldiformiat und dem Glykolmonoformiat. Vorläufige, zu unserer ersten Orientierung angestellte Versuche haben diese Erwartung bestätigt.

¹ Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 760.

In den Feldern II 2 und I 6 befinden sich die Gruppengeschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus dem Methyläthyloxalat in einer Nebenreaktion alkalisch verseifen. Sie sollen der Theorie nach dieselben sein wie die der alkalischen Verseifung der Reinerster. Auch diese Forderung haben wir an der alkalischen Verseifung des Äthylenformiatacetats überprüft und innerhalb der Versuchsfehler bestätigt gefunden.

Somit erscheinen alle in der Tabelle durch Klammerungen gekennzeichneten Voraussagungen durch entsprechende Messungen an den Glykolestern gestützt.

Die Säuren IV und V haben Gruppenkonstanten k , die von der Konstante 0.028 der unabhängigen Ionisation abweichen. Daher zeigen auch ihre Ester für k_a und k_s Werte, die von den Werten der unabhängigen Verseifung abweichen.

In einigen wenigen Fällen, wo das k des primären Anions gleich ist dem k der Dicarbonsäure und der Estersäuren, sind auch die Verseifungskonstanten der Ester des primären Anions gleich den der unabhängigen Verseifung. Beispiele hierfür sind die alkalischen Verseifungen des Azelainsäureesters und Sebacinsäureesters in konzentrierter Lösung.¹ Hier ist das Verhältnis der Ionisationskonstanten der Säuren $k_1/k_2 = 4$ und gleichzeitig das Verhältnis der Konstanten der alkalischen Verseifung der Ester 2:1 in der Tat ziemlich genau erfüllt. Die Seltenheit des Falles ergibt sich aus der Statistik der Dicarbonsäuren, die lehrt, daß $k_1/k_2 = 4$ auch in Annäherung nur selten zutrifft.

Je kleiner das k der Säure, um so kleiner ist auch das k_a und k_s ihrer Ester. Insbesondere sind die Estersäureanionen durch die Langsamkeit der Verseifung ihrer Alkyle gekennzeichnet. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Anionen trifft nach E. Fischer² nicht nur für die Esterverseifung, sondern auch für die Amidverseifung, Nitrilverseifung und einige andere Reaktionen zu. J. H. van't Hoff, E. Fischer und später Jul. Meyer führen diese Erscheinung auf die Abstoßung des katalysierenden Hydroxylions durch das reagierende Anion zurück.³ Wie der eine von uns dargelegt hat, erheben sich gegen diesen Erklärungsversuch wesentliche Bedenken.⁴

Im allgemeinen besteht zwischen der Säurestärke k und den Verseifungskonstanten k_a und k_s deutliche Symbasie, aber keine einfache Proportionalität. Die »reduzierten Geschwindigkeitskoeffizienten«⁵ k_a/k und k_s/k schwanken, wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, weit weniger als die unreduzierten k_a und k_s , sind

¹ Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 339.

² Ber. chem. Ges., 31 (1898), 3266.

³ Literatur bei R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 471.

⁴ Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 755.

⁵ P. E. Verkade, Chem. Weekblad, 15 (1918), 203.

aber keineswegs konstant, wie es bei Proportionalität der Fall sein müßte.

Als Erklärung für die mangelnde Proportionalität wird man in Anlehnung an einen Gedankengang von R. Wegscheider¹ annehmen können, daß die räumliche Konfiguration der Säuren eine etwas andere ist als die ihrer Ester, daß sich demnach »die Strukturformeln als ein unvollständiger Ausdruck für die gegenseitige Stellung der einzelnen Gruppen in der Molekel erweisen«.

Es läßt sich feststellen, daß die Proportionalität zwischen den Verseifungsgeschwindigkeiten und den Säurestärken eine um so bessere ist, je näher k , k_a , k_s den für die unabhängige Reaktion geltenden Werten gelegen sind. Beispielsweise liegt der Wert V 8 dem unabhängigen Werte 0·0053 näher als V 4 dem unabhängigen Werte 0·0096, und tatsächlich ist für den Äthylester die reduzierte Konstante k_s/k identisch mit der für die unabhängige Reaktion geltenden 0·19, während für den Methylester die Abweichung (0·25 gegenüber 0·34) schon merklich ist.

Oder andere Beispiele! Von den Säuren zeigt IV bezüglich seines k die stärkste Abweichung und ebenso ihre Ester bezüglich k_a/k . Von letzteren weist der Äthylester nicht nur bezüglich k_a , sondern auch bezüglich k_a/k geringere Abweichung auf als der Methylester. Die Konstanten der sauren Verseifung k_s variieren weniger wie die der alkalischen k_a und daher stimmen auch die reduzierten Werte k_s/k untereinander besser überein als k_a/k .

Aus dem Umstand, daß k_s/k besser konstant ist als k_a/k , wird man wieder schließen, daß die Konfiguration ein und desselben Esters je nach dem Medium und den Reaktionsbedingungen eine verschiedene sein kann, daß für ein und denselben Stoff bald diese, bald jene Konfiguration die »begünstigte« ist.

Was den Zusammenhang zwischen den statischen und kinetischen Gruppenkonstanten anbelangt, so ist festzustellen, daß die Aussagen, die wir machen können, um so dezidierter lauten, je höher der Grad der Unabhängigkeit der Gruppenreaktionen ist und daß sie um so unbestimmter lauten, je entfernter wir uns von dem Zutreffen dieser Voraussetzung befinden.

Darum sind wir nicht mehr in der Lage, die Lücken in IV 4 und IV 8 durch Voraussagen, die der experimentellen Überprüfung standzuhalten versprechen, auszufüllen.

In diese freigelassenen Stellen gehören die Geschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus der dissoziierten Oxalestersäure sauer verseift.

Der Messung sind diese Geschwindigkeiten schwer zugänglich, denn in dem Wasserstoffionbereich, wo die Estersäuren dissoziiert sind, ist die Verseifung vorwiegend eine alkalische. Nur bei sehr starken Estersäuren wird man das k_s der dissoziierten Säure messen können.

¹ Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 153, und 23 (1902), 599.

Weil das Estersäureanion das katalysierende Wasserstoffion anziehen muß, würde man nach der elektrostatischen Hypothese Werte zu erwarten haben, die größer als 0·0096, beziehungsweise 0·0053 sind. Nach unserer Theorie wird man Werte erwarten dürfen, die kleiner sind. Untersuchungen an den Estern sehr starker Dicarbonsäuren, die an unserem Institute im Gange sind, sollen diese Frage entscheiden.

Bei Säuren, deren Wasserstoffatome unabhängig ionisieren und deren Ester unabhängig verseifen, können wir auch auf die Unabhängigkeit der Veresterung in wässrig-alkoholischer Lösung schließen. Für die saure Veresterungsgeschwindigkeit der normalen Oxalsäurehomologen ist sie durch die Untersuchungen von M. H. Palomaa¹ erwiesen. Mit der unabhängigen Veresterung und Verseifung ist notwendig auch die Unabhängigkeit der Veresterungstendenz der Wasserstoffatome verbunden.

Bei Säuren, die in beiden Dissoziationsstufen unabhängig ionisieren und deren Estergruppen unabhängig alkalisch verseifen (Azelainsäure und Sebacinsäure) folgt die Unabhängigkeit der (unmeßbaren) alkalischen Veresterungsgeschwindigkeit und damit auch der Veresterungstendenz aus der Beziehung zwischen den Konstantenverhältnissen der Ionisation, der Verseifung und Veresterung.

Die Beibringung weiteren Materials zur experimentellen Überprüfung der hier dargelegten Zusammenhänge soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

¹ Ann. Acad. scient. Fennicae A., 10 (1917), Nr. 16.

geze
Gese
sich
der
unse
beim
in d
deut
zu e

grup
aber
Gleic
Hydr
such

eben.

Zur Kenntnis der Hydrazone und Azine

II. Teil

Kondensationsprodukte von aromatischen Ketohydrazone mit Orthochinonen

Von

Otto Gerhardt

Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur

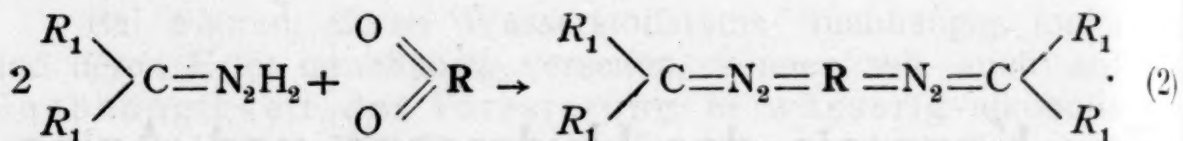
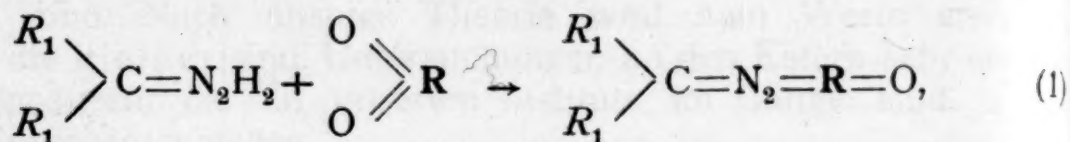
(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

Wie in dem ersten Teile dieser Mitteilungen (M. 41, 205 ff.) gezeigt werden konnte, bestehen bei Ketazinen keine strengen Gesetzmäßigkeiten zwischen Farbe und Konstitution; es erweist sich somit die aus rein praktischen Gründen getroffene Einteilung der Chromophore (Kauffmann, B. 40, 2341) in selbständige und unselbständige bei den Ketazinen als insofern richtig, als sich, wie beim Fluoren酮ketazin, durch Einführung einer auxochromen Gruppe in das ohnehin tiefgefärbte Molekül des Chromogens bloß unbedeutende Farbvertiefung, nicht aber Farbstoffbildung, wie eigentlich zu erwarten stand, konstatieren ließ.

Eine solche war aber bei Kombination der Azomethylen-
gruppe >C=N= mit chinoiden Kernen vorauszusehen, zumindest aber eine bedeutende Farbvertiefung gegenüber den Komponenten, Gleichzeitig aber konnte hier die Einwirkung von Chinonen auf Hydrazone studiert werden, eine Reaktion, die bisher kaum untersucht worden war.

Bloß Wieland (Ann. 381, 231) erwähnt, daß Parabenzochinon ebenso wie Jod Fluoren酮hydrazon zum Ketazin oxydiere. Neben

dieser rein oxydierenden Wirkung der Chinone ließ sich aber auch Kondensation voraussehen:

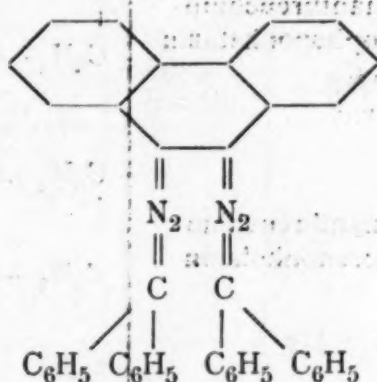
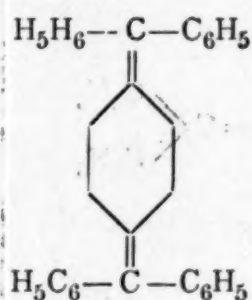
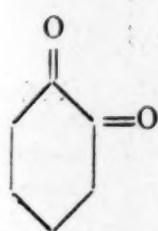


Inwieweit nun wirklich beim Zusammenbringen von Chinonen mit Hydrazonen Kondensation und nicht Oxydation eintrat, hing in erster Linie von der Natur des angewandten Chinons ab; von Parachinonen war allerdings von vornherein mehr Oxydationswirkung und diese abgestuft nach der Anzahl der vorhandenen Kerne zu erwarten. In der Tat zeigte sich einmal bei den folgenden Versuchen zunächst, daß bei *p*-Benzochinon- und α -Naphtochinon die Oxydationswirkung bei weitem überwiege, denn bei der Reaktion mit Benzophenon-, beziehungsweise Fluorenonhydrazon entstanden neben viel Harzen hauptsächlich die entsprechenden Ketazine, nur in geringer Menge aber ein sehr schwierig entwirrbares Gemenge mehrerer Körper, die zum Teil ganz farblos, keinen Anlaß zu eingehender Untersuchung boten, da ihr Auftreten ja bloß den Beweis für einen anderen Verlauf der Reaktion als den gewollten erbrachte. Anthrachinon, dem seiner Schwerlöslichkeit halber ohnehin eine Ausnahmestellung unter den Chinonen zukommt, reagierte überhaupt nicht, auch nicht mit Acetonhydrazon.

Orthochinone, die im allgemeinen mehr den Charakter von Orthodiketonen zeigen, versprachen nach den an Parachinonen gemachten Erfahrungen bessere Ergebnisse; aber auch hier verschmierten die zunächst angewandten niedrigsten Glieder *o*-Benzochinon und β -Naphtochinon beim Zusammenbringen mit aromatischen Ketohydrazonen. Erst Phenanthrenchinon reagierte glatt in ziemlich guter Ausbeute mit Benzophenon- und Fluorenonhydrazon und ergab zwei tiefgefärbte Körper, die entsprechend dem in Gleichung (1) formulierten Kondensationsprodukte konstituiert waren.

2 Moleküle Hydrazon an einen Chinonkomplex zu ketten, war in keinem der untersuchten Fälle möglich; eine Kondensation nach Gleichung (2) ist somit undurchführbar. Diese Tatsache läßt sich nur durch Annahme einer sterischen Hinderung beim zweiten Chinoncarbonylsauerstoff erklären, denn das Dioxim des Phenanthrenchinons ist bekannt, ebenso das Dioxim und auch das Dihydrazon des Acenaphtenchinons (Berend, Journ. f. prakt. Chemie (2), 20, 192). Zieht man nämlich in Betracht, daß bei Orthochinonen die beiden Sauerstoffatome bedeutend näher aneinandergerückt sind als in den Parachinonen, so erscheint es plausibel, daß bei ihnen Verbindungen, wie

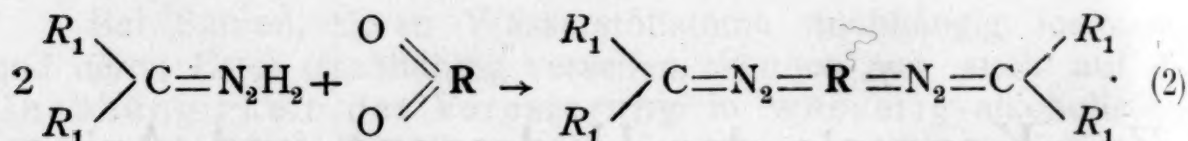
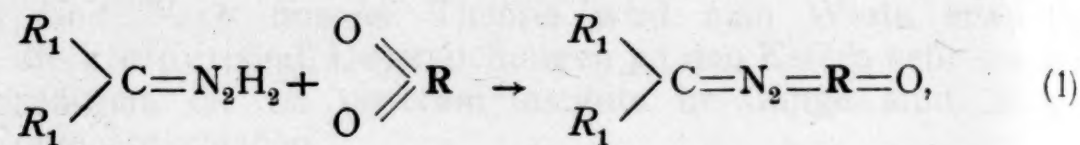
Chinondianile, mehrfach phenylierte Chinodimethane und schließlich Kondensationsprodukte nach Gleichung (2) nicht entstehen können:



Wie schon oben erwähnt, wurden aus Phenanthrenchinon und Benzophenon, beziehungsweise Fluorenonhydrazon die entsprechenden Kondensationsprodukte nach Gleichung (1) erhalten: beide sind tiefgefärbt, das eine dunkelrot, das andere braunviolett, und entsprechen somit den bezüglich ihrer Eigenfarbe gehegten Erwartungen. Auch die an ihnen konstatierte Beständigkeit steht mit den von vornherein angenommenen Eigenschaften im Einklang; Wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist, wurden noch die analogen Produkte aus Acenaphtenchinon, Isatin, Thionaphtenchinon und Kampferchinon mit Benzo-, beziehungsweise Fluorenonhydrazon dargestellt.

Sämtliche neuen Körper entstehen beim Erwärmen molekularer Mengen der Komponenten in trockenen Benzolkohlenwasserstoffen bis zum Sieden unter Erzielung ziemlich guter Ausbeute; bloß Kampferchinon erfordert Erhitzen unter Druck im Einschlußrohr und ergibt fernerhin auch Kondensationsprodukte, die höher gefärbt sind als das kräftig zitronengelbe Ausgangsmaterial. Für die ganze Reihe sei an dieser Stelle die Bezeichnung »Chinoketazine« in Vorschlag gebracht; was nun die einzelnen bisher dargestellten Glieder der Reihe betrifft, so erweisen sich die beiden Chinoketazine des Acenaphtenchinons nach Eigenfarbe und Verhalten als vollkommene Analoga der entsprechenden Phenanthrenchinoketazine: denn gemäß der höheren Farbe des Acenaphtenchinons (zitronengelb) sind sie höher gefärbt als die zwei ersten Körper, andererseits aber sind sie ebenso beständig wie jene und reagieren auch nicht mit Hydroxylamin unter Bildung von Oximen. Mit Phenylhydrazin reagieren beide, Phenanthren- sowie Acenaphtenchinoketazin, unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Gemengen noch Stickstoff enthaltender, leicht zersetzlicher Reduktionsprodukte, deren Aufarbeitung zu definierten Körpern indes, wenigstens bei der derzeitigen Knappheit an Arbeitsmaterial, nicht durchführbar erschien.

dieser rein oxydierenden Wirkung der Chinone ließ sich aber auch Kondensation voraussehen:



Inwieweit nun wirklich beim Zusammenbringen von Chinonen mit Hydrazonen Kondensation und nicht Oxydation eintrat, hing in erster Linie von der Natur des angewandten Chinons ab; von Parachinonen war allerdings von vornherein mehr Oxydationswirkung und diese abgestuft nach der Anzahl der vorhandenen Kerne zu erwarten. In der Tat zeigte sich einmal bei den folgenden Versuchen zunächst, daß bei *p*-Benzochinon- und α -Naphtochinon die Oxydationswirkung bei weitem überwiege, denn bei der Reaktion mit Benzophenon-, beziehungsweise Fluorenonydrazon entstanden neben viel Harzen hauptsächlich die entsprechenden Ketazine, nur in geringer Menge aber ein sehr schwierig entwirrbares Gemenge mehrerer Körper, die zum Teil ganz farblos, keinen Anlaß zu eingehender Untersuchung boten, da ihr Auftreten ja bloß den Beweis für einen anderen Verlauf der Reaktion als den gewollten erbrachte. Anthrachinon, dem seiner Schwerlöslichkeit halber ohnehin eine Ausnahmestellung unter den Chinonen zukommt, reagierte überhaupt nicht, auch nicht mit Acetonhydrazon.

Orthochinone, die im allgemeinen mehr den Charakter von Orthodiketonen zeigen, versprachen nach den an Parachinonen gemachten Erfahrungen bessere Ergebnisse; aber auch hier verschmierten die zunächst angewandten niedrigsten Glieder *o*-Benzochinon und β -Naphtochinon beim Zusammenbringen mit aromatischen Ketohydrazonen. Erst Phenanthrenchinon reagierte glatt in ziemlich guter Ausbeute mit Benzophenon- und Fluorenonydrazon und ergab zwei tiefgefärbte Körper, die entsprechend dem in Gleichung (1) formulierten Kondensationsprodukte konstituiert waren.

2 Moleküle Hydrazon an einen Chinonkomplex zu ketten, war in keinem der untersuchten Fälle möglich; eine Kondensation nach Gleichung (2) ist somit undurchführbar. Diese Tatsache läßt sich nur durch Annahme einer sterischen Hinderung beim zweiten Chinoncarbonylsauerstoff erklären, denn das Dioxim des Phenanthrenchinons ist bekannt, ebenso das Dioxim und auch das Dihydrazon des Acenaphtenchinons (Berend, Journ. f. prakt. Chemie (2), 20, 192). Zieht man nämlich in Betracht, daß bei Orthochinonen die beiden Sauerstoffatome bedeutend näher aneinandergerückt sind als in den Parachinonen, so erscheint es plausibel, daß bei ihnen Verbindungen, wie

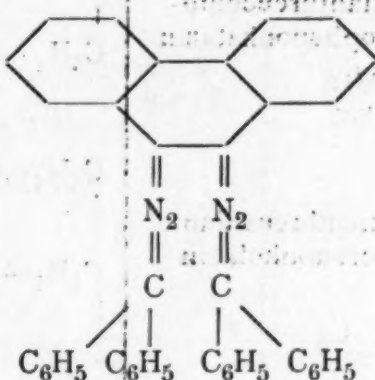
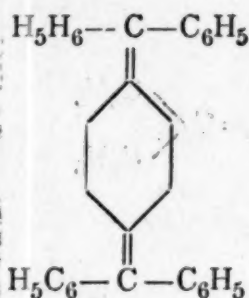
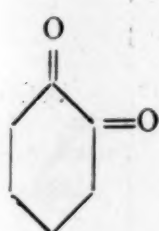
Chin
lich
könn

und
spre
beide
und
Erwa
mit
Wie
analo
und
darge

Meng
bis z
Kamp
und e
sind
Reihe
Vorsc
Glieder
des A
komm
denn
gelb)
aber s
mit H
reagie
Sticks
enthalt
arbeitu
Knapp

Chem

Chinondianile, mehrfach phenylierte Chinodimethane und schließlich Kondensationsprodukte nach Gleichung (2) nicht entstehen können:



Wie schon oben erwähnt, wurden aus Phenanthrenchinon und Benzophenon, beziehungsweise Fluorenonhydrazon die entsprechenden Kondensationsprodukte nach Gleichung (1) erhalten: beide sind tiefgefärbt, das eine dunkelrot, das andere braunviolett, und entsprechen somit den bezüglich ihrer Eigenfarbe gehegten Erwartungen. Auch die an ihnen konstatierte Beständigkeit steht mit den von vornherein angenommenen Eigenschaften im Einklang. Wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist, wurden noch die analogen Produkte aus Acenaphtenchinon, Isatin, Thionaphtenchinon und Kampferchinon mit Benzo-, beziehungsweise Fluorenonhydrazon dargestellt.

Sämtliche neuen Körper entstehen beim Erwärmen molekularer Mengen der Komponenten in trockenen Benzolkohlenwasserstoffen bis zum Sieden unter Erzielung ziemlich guter Ausbeute; bloß Kampferchinon erfordert Erhitzen unter Druck im Einschlußrohr und ergibt fernerhin auch Kondensationsprodukte, die höher gefärbt sind als das kräftig zitronengelbe Ausgangsmaterial. Für die ganze Reihe sei an dieser Stelle die Bezeichnung »Chinoketazine« in Vorschlag gebracht; was nun die einzelnen bisher dargestellten Glieder der Reihe betrifft, so erweisen sich die beiden Chinoketazine des Acenaphtenchinons nach Eigenfarbe und Verhalten als vollkommene Analoga der entsprechenden Phenanthrenchinoketazine: denn gemäß der höheren Farbe des Acenaphtenchinons (zitronengelb) sind sie höher gefärbt als die zwei ersten Körper, andererseits aber sind sie ebenso beständig wie jene und reagieren auch nicht mit Hydroxylamin unter Bildung von Oximen. Mit Phenylhydrazin reagieren beide, Phenanthren- sowie Acenaphtenchinoketazin, unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Gemengen noch Stickstoff enthaltender, leicht zersetzlicher Reduktionsprodukte, deren Aufarbeitung zu definierten Körpern indes, wenigstens bei der derzeitigen Knappheit an Arbeitsmaterial, nicht durchführbar erschien.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Eigenfarbe
Phenanthrenchino-Benzophenonketazin	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{N}_2=\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array} $	C. 158—159°	tiefrot
Phenanthrenchino-Fluorenonketazin	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{N}_2=\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \end{array} $	215—216°	braunviolett
Acenaphtenchino-Benzophenonketazin	$ \begin{array}{c} \text{—C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}=\text{N}_2=\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array} $	185—186°	hell chromgelb
Acenaphtenchino-Fluorenonketazin	$ \begin{array}{c} \text{—C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}=\text{N}_2=\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \end{array} $	193·5 bis 195°	braungelb
Isato-Benzophenonketazin	$ \begin{array}{c} \text{C}=\text{N}_2=\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} $	214—215°	kanariengelb
Isato-Fluorenonketazin	$ \begin{array}{c} \text{C}=\text{N}_2=\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} $	185—186°	hell zinnoberrot
Thionaphtenchino-Benzophenonketazin	$ \begin{array}{c} \text{C}=\text{N}_2=\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{S} \end{array} $	107 bis 108·5°	leuchtend zinnoberrot
Thionaphtenchino-Fluorenonketazin	$ \begin{array}{c} \text{C}=\text{N}_2=\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{S} \end{array} $	221—223°	tief dunkelrot

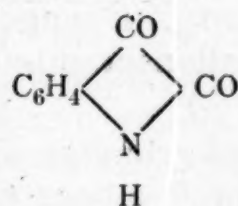
K
BKa
I

naph
hydr
kann
Hind
Anal
der I
heite
stitut
sehe

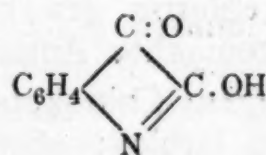
außer
β-stär
ketaz
rot g
sowie
schlie
des I

Name	Formel	Schmelzpunkt	Eigentfarbe
Kampferchino-Benzophenon-ketazin	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{N}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	C. 106.5 bis 108°	farblos
Kampferchino-Fluorenon-ketazin	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_4 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{N}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	156 bis 157°	farblos

Erwähnenswert ist auch, daß weder Phenanthren- noch Acenaphthenchinonmonoxim mit Hydrazonen — auch nicht mit Acetohydrazon — reagieren; das Ausbleiben der weiteren Kondensation kann auch hier bloß mit dem Verlegenheitsausdrucke der sterischen Hinderung zu begründen versucht werden. Die beiden nächsten Analoga, Isato-Benzophenon- und Fluorenonketazin, weisen infolge der Eigenschaften des Ausgangskörpers Isatin allein schon Unsicherheiten auf, weshalb sich ein absolut sicheres Urteil über ihre Konstitution nicht abgeben läßt. Zunächst ist nämlich nicht vorauszu-
sehen, ob das Isatin in der Lactam- oder Lactimform reagiert und



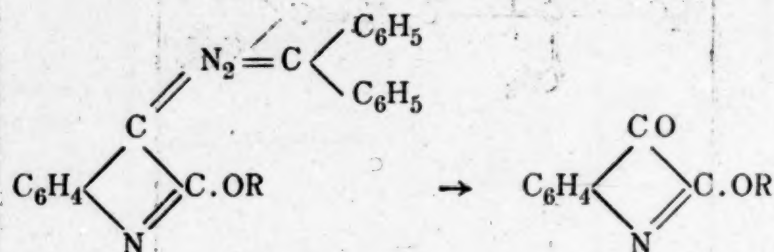
Lactamform



Lactimform

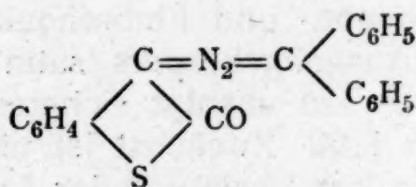
außerdem kann das Hydrazon in die α -, ebenso gut wie in die β -ständige Carbonylgruppe substituieren. Nun ist Isato-Benzophenonketazin leuchtend zitronengelb, Isatofluorenonketazin hell zinnoberrot gefärbt; aus der Analogie mit dem goldgelben β -Isatinanil und sowie aus der leichten Benzoylier- und Acetylierbarkeit läßt sich schließen, daß die Ketazine β -substituierte Derivate der Lactamform des Isatins sind, denn erstens spricht hierfür die ebenso wie beim

β -Isatinanil vorhandene höhere Eigenfarbe als beim tief zinnoberroten Isatin, zweitens sind Imidowasserstoffe stets leichter zu benzoylieren, beziehungsweise acetylieren als Hydroxylwasserstoff und endlich wurde bei der Spaltung des Acetyl-, beziehungsweise Benzoylproduktes mit mittelstarker (50- und 60-prozentiger) Essigsäure stets nur Isatin, niemals aber *o*-Aceto- oder Benzoylisatin isoliert, das jedoch bei Vorliegen des Kondensationsproduktes in der Lactimform wenigstens in geringen Mengen hätte resultieren müssen:



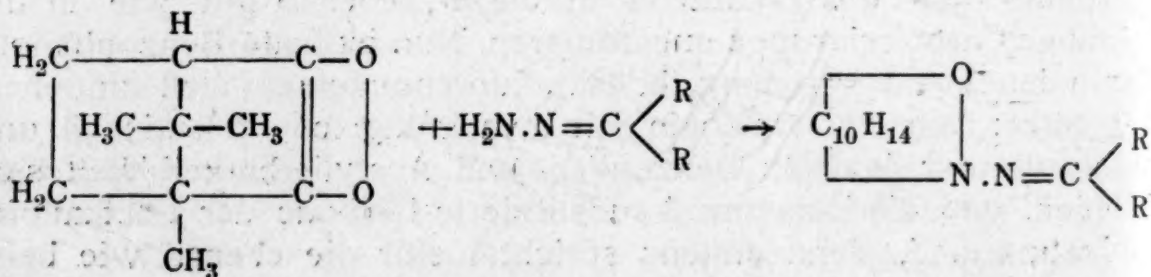
Es erscheint somit die Wahl der auch in die Tabelle aufgenommenen Konstitutionsformel der beiden Isatoketazine als β -substituierte Lactame berechtigt.

Die entsprechenden Ketazine des Thionaphtenchinons entbehren von vornherein wenigstens einer Unsicherheit: es kann bei ihrer Bildung keine Desmotropie wie bei Isatinderivaten auftreten. Was nun die Stellung, in der das Hydrazon substituiert, betrifft, so kann bei ihnen ebenso wie beim Isatin solche in β -Stellung angenommen werden, da Hydroxylamin und Phenylhydrazin stets das β -Carbonyl substituieren und auch die von Thionaphtenchinon direkt ausgehenden indigoiden Farbstoffe stets in β -Stellung am Chinon gekuppelt sind:

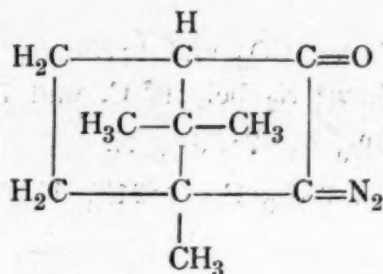


Auch die intensive, gegenüber dem Ausgangskörper stark vertiefte Eigenfarbe der beiden Kondensationsprodukte spricht für die vorhin gemachte Annahme.

Die beiden Chinoketazine des Kampferchinons sind, wie vorhin erwähnt, farblos; obwohl nun der chromophore Charakter des Kampferringes sicherlich weniger ausgeprägt ist als der des Benzol-, beziehungsweise der hier verwendeten kondensierten Benzolringe,



ist eine genügende Erklärung für das vollkommene Fehlen der Absorption im sichtbaren Teile des Spektrums nur in der Annahme zu finden, daß Kampferchinon mit Ketohydrazonen als Superoxyd reagiert; es treten somit weder chinoide noch konjugierte Doppelbindungen auf und kann also eigentlich Eigenfarbe nicht auftreten. Eine Stütze findet diese Annahme noch in der Tatsache, daß Diazokampfer



gelb gefärbt ist (Journ. f. prakt. Chemie (2), 95, 133 bis 159), obwohl ihm weitere chromophore Gruppen fehlen, die in obigen Ketazinen noch vorhanden sind.

Wiederholend läßt sich also zusammenfassen, daß die hier beschriebenen Chinoketazine beständige Körper darstellen, die nach Eigenfarbe — mit der letzterwähnten Ausnahme — und Verhalten den diesbezüglich gehegten Erwartungen entsprechen.

Experimenteller Teil.

Ia. Phenanthrenchino-Benzophenonketazin.

5 g Phenanthrenchinon wurden in 50 cm³ Benzol heiß gelöst und nach vollzogener Lösung 4.72 g (1 Mol) Benzophenonhydrazon hinzugesetzt. Es wurde nun 1 Stunde am Rückfluß gekocht, vom tiefgefärbten Reaktionsprodukt das Benzol im Wasserbad abgetrieben, der schmierige, dunkle Rückstand nach dem Abkühlen mit Äther angerieben und unter Nachwaschen mit diesem abgesaugt. Der auf dem Filter befindliche krystallinische Rückstand wurde in wenig Benzol (8 cm³) heiß gelöst und noch warm durch partiweisen Zusatz von Methylalkohol (zirka 50 cm³) das Chinoketazin in tiefroten Kryställchen mit auffallendem Flächenschimmer ausgefällt. F. 158 bis 159° C. unkor. Ausbeute 4.51 g = 52% der Theorie. Nach dem zweiten Umkrystallisieren war der Körper analysenrein.

Analysen:

- I. 6.490 mg gaben 19.98 mg CO₂ und 3.14 mg H₂O.
Gef. 83.96% C, 5.41% H.
- II. 8.015 mg gaben 24.70 mg CO₂ und 3.66 mg H₂O.
Gef. 84.05% C, 5.11% H.
- III. 3.355 mg gaben 0.220 cm³ N₂ bei 20° C. und 735 mm.
Gef. 7.39% N.
Ber. für C₂₇H₁₈ON₂: 83.89% C, 4.71% H, 7.26% N.

Ib. Phenanthrenchino-Fluorenonketazin.

Das Chinoketazin wurde ganz analog der in Ia angegebenen Weise aus 5 g Phenanthrenchinon und 4.7 g Fluorenonhydrazon (je 1 Mol) in einer Ausbeute von $4\text{ g} = 45\%$ der Theorie als tief braunviolette Kryställchen vom F. 215 bis 216° C. unkorrr. gewonnen.

Analysen:

- I. 4.263 mg gaben 13.473 mg CO₂ und 1.750 mg H₂O.
 - II. 4.216 mg gaben 0.288 cm³ N₂ bei 19° C. und 736 mm.
- Gef. 84.21% C, 4.60% H, 7.56% N.
 Ber. für C₂₇H₁₆ON₂: 84.33% C, 4.21% H, 7.29% N.

IIa. Acenaphtenchino-Benzophenonketazin.

3 g Acenaphtenchinon und 3.25 g Benzophenonhydrazon (je 1 Mol) wurden in 20 cm³ Xylol durch 2 Stunden am Rückfluß gekocht, nachher die braungefärbte Lösung noch heiß durch ein Faltenfilter gegossen, um von den ausgeschiedenen Harzen zu trennen, und unter der Wasserleitung abgekühlt. Es schieden sich hierbei gelbe, krümmelige Krystallwarzen ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Xylol aus diesem umkrystallisiert wurden. F. 185 bis 186° C. unkorrr. Ausbeute $2.82\text{ g} = 41\%$ der Theorie.

Analysen:

- I. 3.682 mg gaben 9.915 mg CO₂ und 1.399 mg H₂O.
 - II. 2.798 mg gaben 0.180 cm³ N₂ bei 21° C. und 738 mm.
- Gef. 84.33% C, 4.26% H, 7.26% N.
 Ber. für C₂₇H₁₆ON₂: 84.33% C, 4.21% H, 7.29% N.

IIIa. Isato-Benzophenonketazin.

1 g Isatin wurde feinst gepulvert mit 1.5 g Benzophenonhydrazon (1 Mol) in 60 cm³ Xylol am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach ungefähr einer Viertelstunde begannen sich wunderschöne kanariengelbe Krystallnadelchen abzuscheiden, die beim Weitersieden an Menge zunahmen und nach zirka 1 Stunde den Kolbeninhalt fast gänzlich erfüllten. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit wenig Xylol nachgewaschen und aus diesem umkrystallisiert. F. 214 bis 215° C. unkorrr. Ausbeute $1.40\text{ g} = 60\%$ der Theorie.

Analysen:

- I. 4.012 mg gaben 11.410 mg CO₂ und 1.764 mg H₂O.
 - II. 2.688 mg gaben 0.309 cm³ N₂ bei 17° C. und 734 mm.
- Gef. 77.58% C, 4.93% H, 13.06% N.
 Ber. für C₂₁H₁₅ON₃: 77.50% C, 4.66% H, 12.92% N.

II b. Acenaphtenchino-Fluorenonketazin.

2 g Chinon und 2.1 g Hydrazon ergaben in 15 cm³ Xylol nach einstündigem Kochen am Rückfluß und nach folgender Weiterbehandlung wie oben braungelbe, krümmelige Krystallwarzen vom F. 193.5 bis 195° C. unkor. in einer Ausbeute von 2 g = 45% der Theorie.

Analysen:

- I. 4.012 mg gaben 12.441 mg CO₂ und 1.403 mg H₂O.
II. 3.004 mg gaben 0.203 cm³ N₂ bei 20° C. und 739 mm.
Gef. 84.54% C, 3.92% H, 7.65% N.
Ber. für C₂₇H₁₄ON₂: 84.76% C, 3.70% H, 7.33% N.

III b. Isato-Fluorenonketazin.

1 g Isatin und 1.5 g Fluorenonhydrazon ergaben in 50 cm³ Xylol unter denselben Bedingungen wie bei III a 1.20 g = 50% der Theorie Chinoketazin; feine, leichte, zinnoberrote Krystallnadelchen vom F. 185 bis 186° C.

Analysen:

- I. 3.867 mg gaben 10.932 mg CO₂ und 1.470 mg H₂O.
II. 5.062 mg gaben 0.593 cm³ N₂ bei 18° C. und 736 mm.
Gef. 77.69% C, 4.26% H, 13.31% N.
Ber. für C₂₁H₁₃ON₃: 77.98% C, 4.06% H, 13.09% N.

IV a. Thionaphtenchino-Benzophenonketazin.

1 g Thionaphtenchinon wurde heiß in 8 cm³ Benzol gelöst und in der Wärme 1.2 g Benzophenonhydrazon (1 Mol) zugesetzt. Dann wurde 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, das Benzol im Vakuum abgesaugt und der Rückstand, der eine klare, rote Harzmasse bildete, mit 10 cm³ eines Gemenges von 1 Teil Äther und 1 Teil Petroläther angerieben. Nach dem Abgießen geringer Mengen ungelöster Harze wurde nochmals im Vakuum abgesaugt und der nunmehr krystallinische, prachtvoll zinnoberrote Rückstand abgenutscht, mit wenig Äther gewaschen und aus diesem umkrystallisiert. Ausbeute 0.70 g = 30% der Theorie. F. 107 bis 108.5° C. unkor.

Analysen:

- I. 4.234 mg gaben 11.483 mg CO₂ und 1.612 mg H₂O.
II. 2.879 mg gaben 0.210 cm³ N₂ bei 18° C. und 736 mm.
Gef. 73.90% C, 4.26% H, 8.30% N.
Ber. für C₂₁H₁₄OSN₂: 73.64% C, 4.13% H, 8.19% N, 9.37% S.

IV b. Thionaphtenchino-Fluorenonketazin.

0.65 g Thionaphtenchinon wurde mit 0.78 g Fluorenonhydrazon (1 Mol) in 4 cm³ Benzol 6 Stunden am Rückfluß erhitzt; nach dieser Zeit hatten sich am Boden des Kölbchens dunkelrote Krystallnadeln abgeschieden, die abgesaugt und aus viel Benzol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 0.35 g = 25% der Theorie. F. 221 bis 223° C. unkorrr. — Analysen:

I. 2.468 mg gaben 0.185 cm³ N₂ bei 19° C. und 736 mm.

II. 5.036 mg gaben 3.550 mg BaSO₄.

Gef. 8.47% N, 9.68% S.

Ber. für C₂₁H₁₂OSN₂: 8.24% N, 9.42% S.

V a. Kampferchino-Benzophenonketazin.

2 g Chinon wurden mit 2.28 g Hydrazon und 3 cm³ Benzol 6 Stunden im Bombenrohr auf 100° C. erhitzt. Der Bombeninhalt, eine hellbraun gefärbte Flüssigkeit, wurde herausgespült, das Benzol im Vakuum abgesaugt und der eine klare, gelbbraune Harzmasse bildende Rückstand mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt nicht mehr stieg. Das Chinoketazin stellt ein fast farbloses, krystallinisches Pulver vom F. 106.5 bis 108° C. dar, das in einer Ausbeute von 1.10 g = 27% der Theorie erhalten wurde.

Analysen:

I. 3.678 mg gaben 10.810 mg CO₂ und 2.406 mg H₂O.

II. 3.002 mg gaben 0.221 cm³ N₂ bei 19° C. und 738 mm.

Gef. 80.23% C, 7.32% H, 8.36% N.

Ber. für C₂₃H₂₄ON₂: 80.15% C, 7.04% H, 8.15% N.

Vb. Kampferchino-Fluorenonketazin.

1 g Chinon, 2.24 g Hydrazon und 1.5 cm³ Benzol wurden 6 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wurde eine geringe Menge nebenher gebildeten Fluorenonketazins durch Abfiltrieren von der braungelben Lösung getrennt und diese genau wie bei Va aufgearbeitet. Es resultieren 0.5 g Chinoketazin (25% Ausbeute), ein fast farbloses Krystallpulver vom F. 156 bis 157° C. unkorrr.

Analysen:

I. 4.236 mg gaben 12.500 mg CO₂ und 2.536 mg H₂O.

II. 3.421 mg gaben 0.255 cm³ N₂ bei 17° C. und 734 mm.

Gef. 80.52% C, 6.70% H, 8.46% N.

Ber. für C₂₃H₂₂ON₂: 80.63% C, 6.49% H, 8.20% N.